

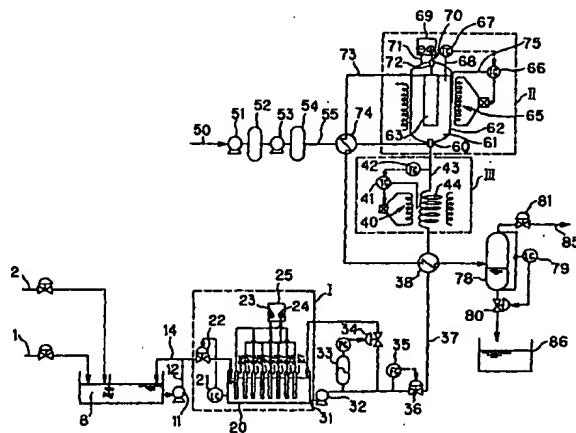
PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C02F 1/461, 1/74, 1/02, C25B 3/02, 9/00, B01J 3/00, 3/02		A1	(11) 国際公開番号 WO00/47519
			(43) 国際公開日 2000年8月17日(17.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00743			
(22) 国際出願日 2000年2月10日(10.02.00)			
(30) 優先権データ			(74) 代理人
特願平11/33455 特願平11/33026 特願平11/32344 特願平11/33400 特願平11/32347	1999年2月10日(10.02.99) 1999年2月10日(10.02.99) 1999年2月10日(10.02.99) 1999年2月10日(10.02.99) 1999年2月10日(10.02.99)	JP JP JP JP JP	社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)			(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 西村達也(NISHIMURA, Tatsuya)[JP/JP] 〒251-0032 神奈川県藤沢市片瀬360-10-B-110 Kanagawa, (JP) 芹川ロベルト正浩(SERIKAWA, Roberto Masahiro)[BR/JP] 〒242-0011 神奈川県大和市深見2259-A202 Kanagawa, (JP) 蘇 慶泉(SU, Qingquan)[CN/JP] 〒251-0861 神奈川県藤沢市大庭5449-9-C203 Kanagawa, (JP)			添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING AQUEOUS MEDIUM

(54) 発明の名称 水媒体の処理方法及び処理装置



## (57) Abstract

A method for treating an aqueous medium which comprises a first step treatment wherein an aqueous medium to be treated is subjected to an ordinary hydrothermal reaction or an ordinary electrolysis, to thereby decompose easily decomposable substances, ammonia or organic compounds capable of being decomposed by electrolysis alone, and a second step treatment wherein the resulting aqueous medium is subjected to a hydrothermal electrolysis reaction, to thereby decompose remaining organic substances. The employment of the method results in marked decrease of the electric power consumption in the second step of hydrothermal electrolysis. The method can be used for providing an apparatus and a method for treating an aqueous medium at a reduced running cost through decreasing the electric power consumption required for hydrothermal electrolysis reaction.

(57)要約

本発明は、水熱電気分解反応に要する電気量を低くして、ランニングコストの低い水媒体の処理方法及び装置を提供することにある。

本発明は、水熱電気分解反応の前段として、通常の水熱反応又は通常の電気分解反応による第1段階処理を行って、易分解性物質、或いはアンモニアや電気分解によって分解可能な各種有機物を分解した後に、水熱電気分解反応による第2段階処理を行って残りの有機物等を分解することによって、第2段階の水熱電気分解反応において消費される電気量を大幅に低減させることを可能にしたものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スウェーデン
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TG	チャード
BF	ブルギニア・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明細書

## 水媒体の処理方法及び処理装置

5

## 技術分野

本発明は、有機性排水の処理、物質の合成や、金属の回収などにおいて用いることができる、水熱反応と電気分解を同時に効率よく行う水媒体の処理方法及び装置に関する。本明細書において、水熱反応と電気分解を同時に行うことの水熱電気分解という。

10

## 背景技術

従来、各種廃液等は、水熱反応により処理されていた。水熱反応とは、廃液等の水媒体を、水媒体の臨界温度以下の高温において、前記水媒体が液相を維持する圧力に曝すことをいい、この反応により、高温下において有機物等の還元性物質が分解する。

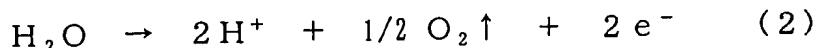
しかし、従来行われていた水熱反応による処理では、十分に効率良く廃液の処理を行うことができなかった。

そこで、本発明者らは、効率のよい廃液処理法として、水熱電気分解による廃液の処理を提案した（1998年8月10日出願の国際出願PCT/JP98/03544号；国際公開WO99/07641号公報参照）。かかる水熱電気分解は、水の存在下において高温高熱で水熱反応と電気分解とを同時に行うことにより、有機物（合成高分子を含む）、アンモニア等の還元性物質を効果的に酸化分解する方法である。国際公開WO99/07641号公報の全ての開示は、本明細書に援用される。

この水熱電気分解反応は、還元性物質を極めて効果的に分解する方法として有用であるが、その後の研究により、廃液の処理に要する電気量が大きいことを課題として見出した。即ち、水熱電気分解反応では、大量の廃液を連続且つ短時間で処理するためには、電解電流を増大させる必要があり、したがって、電気分解用の電極の面積を増やすことが求められる。しかしながら、水熱電気分解反応は

高温高圧下で行われるので、反応容器としては高温高圧の反応容器を用いる必要があり、かかる容器中では電極の面積を増大させることは必ずしも容易ではない。したがって、限られた電極面積で如何に電解電流を増大させるかが、上記の処理方法における処理能力増大のための大きな課題となっていた。

5 水熱電気分解反応で進行すると考えられる電極反応を以下に記述する。但し、本発明は下記の理論にとらわれるものではない。陽極では以下の反応（1）、（2）、（3）が進行すると思われる。



また、水媒体中にハロゲン化物イオンが存在している場合には、ハロゲン分子が次式により生成する。



（式中、Xはハロゲン原子を意味する）

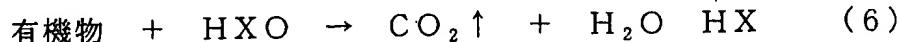
15 式（1）により、発生した酸素分子は酸化剤として作用する。また、式（1）により、陽極と電解質との界面に酸素分子が生成する過程で、極めて活性な化学種、例えば、原子状酸素が発生していると思われる。また、式（4）では、ハロゲン化物イオンが酸化されて、ハロゲン分子が生成する。例えば、Xが塩素原子の場合には、塩素ガスが生成する。式（2）では、水が電気分解されて酸素ガスが生成する。式（3）では、有機物が、直接、陽極で酸化される。式（4）の反応と式（2）の反応とは競合し、何れの反応が有利に進行するかは、陽極の種類等、水媒体中のハロゲン化物イオン濃度などに依存する。塩素発生型電極を用いた場合において、ハロゲン化物イオン濃度が所定の濃度以上のときなどには、式（4）の反応が優先的に進行する。

20 式（4）により、陽極と電解質との界面に生成したハロゲン分子は、その近傍の水と反応して、次亜ハロゲン酸とハロゲン化水素とを生成する。



（式中、Xは、上記の意味を有する。）

そして、次亜ハロゲン酸は、優れた酸化剤であり、水媒体に含有する還元性物質を酸化分解することができる。例えば、還元性物質が有機物の場合には、下記の反応で有機物が酸化されると思われる。



5 (式中、Xは、上記の意味を有する。)

また、還元性物質がアンモニアの場合には、下記の反応でアンモニアが酸化されると思われる。



10 次亜ハロゲン酸は、特に、酸性溶液中で酸化剤として優れており、次亜ハロゲン酸が生成する陽極の近傍では、式(2)、式(3)等により水素イオンが生成するので、酸性になり易い。従って、陽極の近傍では、次亜ハロゲン酸が酸化剤として特に作用し易いと思われる。

Xが、塩素原子の場合には、次亜ハロゲン酸による酸化反応が還元性物質の分解に特に関与していると思われる。

15 一方、Xが臭素原子又はヨウ素原子の場合には、ハロゲン酸イオンが還元性物質の分解に関与している可能性もある。次亜ハロゲン酸イオンは、塩基性溶液中で不均化してハロゲン酸イオンとハロゲン化物イオンを生成する。

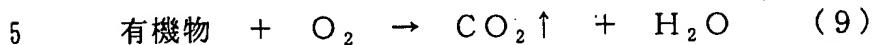


20 例えば、次亜ハロゲン酸が陰極の近傍に拡散等により移動した場合には、式(8)の反応が起こる場合があると思われる。陰極の近傍では、陰極反応により、水酸化物イオンが生成するので、塩基性になりやすいからである。式(8)の不均化反応の速度は、塩素、臭素、ヨウ素の順序に速くなり、臭素、ヨウ素では定量的にハロゲン酸イオンを得ることができる(F. A. コットン、G. ウィルキンソン、P. L. ガウス、「基礎無機化学」 培風館、1991年、第2版、379頁)。そして、ハロゲン酸は強酸で、強力な酸化剤である。

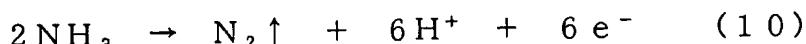
25 式(2)では水の電気分解により、酸素ガスが生成する。ここで、陽極と電解質との界面では、まず、酸素原子が生成していると思われる。かかる酸素原子は、酸素分子よりも、酸化剤としての活性が高く、還元性物質を効率的に酸化するこ

とができる。また、酸素分子が生成した場合であっても、水熱酸化反応により、還元性物質を酸化することができる。

還元性物質が有機物である場合には、酸素による酸化反応は下記式によって進行する。



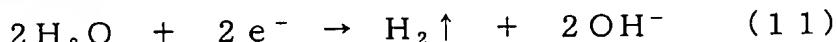
また、式(3)に示すように、有機物、アンモニア等の還元性物質は、電極反応によって、直接、陽極で酸化される場合がある。例えば、還元性物質がアンモニアの場合には、下記式の反応が進行しうる。



10 このように、本発明方法に係る水熱電気分解では、陽極または陽極近傍において、還元性物質が効率的に酸化分解される反応機構が多く存在する。

一方、陰極で起こりうる反応として以下のものが考えられる。

水は電気分解によって陰極で水素を発生する。

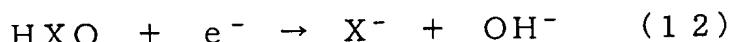


15 ここで反応器本体を陰極とすることによって、いわゆるカソード防食が可能となる。

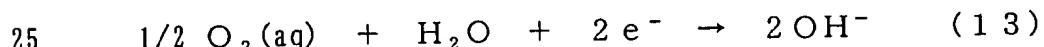
更に、酸化剤が陰極で還元される反応も進行する場合があると思われる。ここで、酸化剤には、陽極で発生した次亜ハロゲン酸等の酸化剤、及び、必要に応じて、外部から投入された酸化剤が含まれる。その反応の例を下記式(12)、

20 (13)、(14)、(15)に示す。

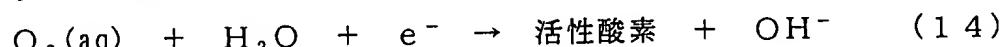
次亜ハロゲン酸は、陰極で還元される。



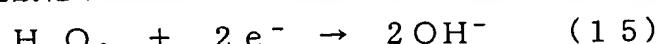
また、水媒体に溶存している酸素(下記式中、 $\text{O}_2(\text{aq})$ で示す。)も還元される。



もう一つの溶存酸素の陰極還元として下記反応も起こり得る。



過酸化水素が存在する場合には、過酸化水素は陰極で還元される。



陰極において、酸化剤が還元される式(12)、(13)、(14)、(15)の反応は、式(11)の水素を発生する反応と競合する。

本発明者の実験によると、水熱電気分解では、水素を生成する反応より、酸化剤が還元される式(12)、(13)、(14)、(15)等の反応が、優先的に進行し、特に式(14)の活性酸素を生成する反応が活発に進行すると考えられる。これに伴って、水熱電気分解では、水素の発生が抑制され、酸素ガスと水素ガスが反応器内に同時に混存する可能性が低くなり、爆発の危険が低減する。また、次亜ハロゲン酸等の酸化剤が陰極で分解するので、処理水中の酸化剤を無害化する二次処理が不溶となる。例えば、室温での電気分解では、次亜ハロゲン酸イオンが高濃度に発生する。これに対して、高温での電気分解では、次亜ハロゲン酸イオンの発生がほとんど検出されなかった。

以上に説明したような反応機構にしたがって、水熱電気分解反応によって有機物、アンモニア等の還元性物質が酸化分解され、水素ガス又は酸素ガスの発生を抑制することができると考えられる。

このように、水熱電気分解反応においては、水と、塩化物イオン等のハロゲン化物イオンと、有機物、アンモニア等の還元性物質とを有する水媒体を所定の高温高圧下で電気分解し、これにより、還元性物質を酸化分解する。電気分解では、陽極で酸化反応が進行し、酸素ガス、次亜ハロゲン酸等のハロゲン系酸化剤が生成する。また、水熱反応の高温高圧下において、酸素ガス等の酸化剤が共存する場合には、酸化反応がそもそも進行しやすい。そして、本発明方法に係る水熱電気分解反応では、水熱反応と電気分解とを同時に行うことにより、有機物、アンモニア等の還元性物質を効果的に酸化分解することができる。

また、水熱電気分解のための反応器の内部(*in situ*)において生成した発生期状態の酸化剤、例えば、式(1)により酸素分子が生成する過程で発生している活性種により難分解性物質等が高い分解率で処理可能であった。さらに外部から酸化剤(例えば、空気中の酸素)をこの水熱電気分解の反応場に直接投入することにより、電気化学的にこの活性の低い外部酸化剤を活性の高い活性酸素に変換でき、この分解反応の効率をさらに向上させることができた。

しかし、電気化学的に反応器内部に生成した発生期状態の酸化剤又は活性酸素は活性が高い一方、一般的な酸化剤（外部酸化剤）と比較すると高い製造コストを伴う。電気量でその内部酸化剤の発生量は決まり、水媒体に含まれる還元性物質をすべて内部発生酸化剤で処理する場合、多大な電気量が必要となる。これに  
5 対して、外部酸化剤、特に空気などを圧縮する場合、空気を圧縮するコンプレッサのモーター動力費だけで済み、安価なランニングコストで水熱反応場に投入可能である。

一般的に水媒体にはさまざまな還元性物質が含まれており、活性の低い外部酸化剤（空気、酸素、過酸化水素、オゾン、次亜ハロゲン酸等）で分解することが困難な難分解性物質の外に、このような外部酸化剤で容易に分解可能な易分解性物質が含まれる。かかる易分解性物質としては、例えば、*t*-ブチルアルコール、蟻酸、シュウ酸、フェノール、オクレゾール、ベンジルアルコールを挙げることができ、また、難分解性物質としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、琥珀酸、アジピン酸、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール200を挙げることができる。また、水媒体には、通常の温度及び大気圧の条件下での電気分解によって分解可能なアンモニアや各種有機物が含まれている。このような易分解性物質又は電気分解によって分解可能なアンモニアや各種有機物も水熱電気分解の反応場に存在すると、発生期状態の酸化剤または活性酸素を消費し、水熱電解反応器の消費電力を高めていた。水熱電気分解反応において電気化学的に内部発生した高い活性の酸化剤は、難分解性物質のみならず、上記のような易分解性物質や電気分解によって分解可能なアンモニアや各種有機物の分解にも消費されており、水熱電気分解の電力消費量を高め、水媒体処理プロセスとしてランニングコストを増大させていた。

従って、本発明の解決課題は、水熱電気分解反応に要する電気量を低くして、  
25 ランニングコストの低い水媒体の処理方法及び装置を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、かかる課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、水熱電気分解反応の前段として、通常の水熱反応又は通常の電気分解反応による第1段階処

理を行って、上記に説明した易分解性物質、或いはアンモニアや電気分解によつて分解可能な各種有機物を分解した後に、水熱電気分解反応による第2段階処理を行つて残りの有機物等を分解することによって、第2段階の水熱電気分解反応において消費される電気量を大幅に低減させることができることを見出し、本発明を完成するに至つた。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の態様に係る水媒体の処理装置の全体構成を示す概略図である。

図2は、本発明の第1の態様において用いることができる水熱電気分解反応器の一実施形態の内部構造を示す図である。

図3は、図2に示す反応器の部分拡大図である。

図4は、図2に示す反応器の横断面図である。

図5は、本発明の第1の態様において用いることができる水熱電気分解反応器の他の実施形態の内部構造を示す図である。

図6は、図5に示す反応器の横断面図である。

図7は、図5に示す装置の部分拡大断面図である。

図8は、本発明の第2の態様に係る水媒体の処理装置の一形態の全体構成を示す概略図である。

図9は、本発明の第2の態様において用いることができる水熱反応／水熱電気分解反応器の一実施形態の内部構造を示す図である。

図10は、本発明の第2の態様に係る水媒体の処理装置の他の形態の全体構成を示す概略図である。

図11は、本発明の実施例及び比較例において用いた実験装置の概要を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の各種態様について説明する。

本発明の第1の態様は

水、還元性物質と、ハロゲン化物イオンを含有する水媒体に対して、100℃以下の温度、大気圧下の条件で電気分解反応を行う第1段電気分解反応工程と、

次いで、100℃以上で前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、前記水媒体に、直流電流を供給する水熱電気分解

5 工程と、

を有することを特徴とする水媒体の処理方法に関する。

また、本発明の第1の態様は、

水媒体を受容する容器、及び該容器の内部で電気分解をするための少なくとも一対の電極、を有する電気分解反応装置と、

10 上記電気分解反応装置で処理された水媒体を導入するための導入口、及び処理物を排出するための排出口を具備する、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器、及び、該反応器の内部で電気分解をするための少なくとも一対の電極、を有することを特徴とする水熱電気分解反応装置、

とを具備することを特徴とする、水媒体を処理するための装置にも関する。

15 ここに定義されているように、本発明の第1の態様に係る方法は、まず前段において、水、還元性物質と、ハロゲン化物イオンを含有する水媒体に対して、100℃以下の温度、大気圧下の条件で電気分解反応を行って、アンモニアや、完全に分解可能な又は部分的に分解可能な一部の有機物質を分解し、次に、後段として、100℃以上で前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、前記水媒体に、直流電流を供給することによって水熱電気分解反応を行い、残りの還元性物質を完全に分解する。

前段反応として行われる100℃以下の温度及び大気圧の条件下で行われる電気分解反応においては、上述の各反応式で示した反応は、理論的には起こり得るが実際にはかなり大量の電流を流さなければ反応が進行しないものが多く、例えば、式(13)及び(15)の反応は、通常の装置で許容し得る電流条件ではありませんり進行しないと考えられる。活性酸素を発生する式(14)の陰極反応も、同じく常圧電解では、進行はするが非常に微量であると考えられる。また、式(9)の酸化反応は、100℃以下で大気圧という条件下では殆ど進行しないと考えられる。本発明方法に係る前段反応である電気分解反応においては、式

(4) のハロゲン分子生成反応、式 (2) の水分解反応、式 (5) の次亜ハロゲン酸生成反応、式 (7) の次亜ハロゲン酸によるアンモニアの酸化分解、式 (11) の水素発生反応などが、主として起こっているものと考えられる。また、式 (6) の次亜ハロゲン酸による有機物の酸化分解反応も、部分的に起こっている  
5 と考えられる。

一方、後段反応である水熱電気分解反応においては、100℃以上水媒体の臨界温度以下の温度において、水媒体が液相を維持する圧力の下、水熱反応が行われ、上述の式 (1) ~式 (15) の反応によって還元性物質の酸化分解が行われる。水熱電気分解反応において、100℃より低い温度では、水熱反応の速度が  
10 低下し、反応時間が長くなるので好ましくない。一方、臨界温度より高い温度では、水媒体の物性が顕著に変化するので、本発明の知見が当然に適用できず、別個の実験が必要となる。例えば、超臨界では、電解質であるハロゲン化物イオン等の溶解度は著しく減少し、電気伝導度が低下する。本発明においては、後段反応である水熱電気分解反応では120℃以上370℃以下の温度であることが好ましく、140℃以上370℃以下の温度であることが更に好ましい。また、水熱電気分解反応における反応圧力は、10気圧~220気圧の範囲であることが好ましい。

本発明の第1の態様に係る方法の後段反応である水熱電気分解反応においては、水媒体に酸化剤を添加する工程を更に有することが好ましい。水熱電気分解反応器中の水媒体に酸化剤を添加してもよい。一方、水熱電気分解反応器に送られる水媒体中に酸化剤を添加して、次いで、その水媒体を反応器に導入してもよい。水熱電気分解において、酸化剤が存在する場合には、陰極において、水素の発生を抑制することができる。即ち、酸化剤の還元反応が水素の生成反応より優先して起こると思われる。また、酸化剤を添加しない場合と比べて、電気分解に必要となる電力を低下することができる。

この目的で外部から添加する酸化剤としては、酸素ガス、オゾンガス、過酸化水素、次亜ハロゲン酸が好ましく、酸素ガスが更に好ましい。酸素ガスとしては、酸素ガスを含有する気体を用いてもよく、例えば、空気が好適に用いられる。ま

た、酸化剤として、次亜ハロゲン酸、溶解オゾン、過酸化水素等の液体状酸化剤を用いることもできる。

本発明で外部から添加する酸化剤の量は、水媒体の化学的酸素要求量の 0.0 1 ~ 1 0 0 当量に相当することが好ましい。酸化剤が、0.0 1 当量未満の場合には、水媒体の化学的酸素要求量を十分に低減させることができず、電気分解に必要な電力が大きくなる。一方、酸化剤が 1 0 0 当量より多い場合には、水媒体中の還元性物質の酸化に要する以上の酸化剤が使われることになり、酸化剤のロスが多くなる。従って、水媒体の化学的酸素要求量を低減させるためには、酸化剤の量は、水媒体の化学的酸素要求量の 1 0 当量以下であることが好ましく、5 10 当量以下であることが更に好ましく、2 当量以下であることが更にお好ましい。

ここで、化学的酸素要求量は、サンプル中の有機物の酸素当量を測定するものである。例えば、水媒体のサンプルを、硫酸中で既知量のジクロム酸カリウムとともに 2 時間、リフラックスする。リフラックス前に、直鎖化合物を酸化するために、硫酸銀を添加し、硫化水銀を塩化物イオンの酸化を防止するために添加する。未反応のジクロム酸カリウムを、硫酸鉄アンモニウム標準に対して滴定することにより、水媒体の COD を求めることができる。

本発明の第 1 の態様に係る方法においては、処理される水媒体中にハロゲン化物イオンが含まれることが必要である。ハロゲン化物イオンは、水媒体中に元々含まれていても、あるいは系外から添加してもよい。

本発明に用いるハロゲン化物イオンとしては、塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>)、臭化物イオン (Br<sup>-</sup>)、ヨウ化物イオン (I<sup>-</sup>)、又は、これらの任意の組み合わせが挙げられ、塩化物イオン又は臭化物イオンが特に好ましい。ハロゲン化物イオンを生成する塩が水媒体に溶解していてもよい。また、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) 等の酸が水媒体に含まれていてもよい。

ハロゲン化物イオンを生成する塩は、無機塩であっても、有機塩であってもよい。例えば、塩化水素 (HCl)、臭化水素 (HBr)、ヨウ化水素 (HI) 等の酸と、塩基とからなる塩が好ましく用いられる。無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属；塩化カルシウム等のハロゲン化アルカリ土類金属；塩化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウム；

トリス（エチレンジアミン）コバルト（I I I）塩化物、トリス（2, 2' - ビピリジン）鉄（I I）臭化物等の錯塩が挙げられる。また、有機塩としては、塩化テトラエチルアンモニウム等のハロゲン化テトラアルキルアンモニウムであつてもよい。更に、アミン類とハロゲン化水素との付加塩（例えば、アニリン・塩化水素）等であつてもよい。なお、都市ゴミ、又は、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の塩素含有ポリマーに起因する排水には、塩化物イオンが他のハロゲン化物イオンに比較して圧倒的に多く含まれる。

水媒体が、0. 05ミリモル／リットル以上のハロゲン化物イオンを含有することが好ましく、0. 5ミリモル／リットル以上のハロゲン化物イオンを含有することが更に好ましく、5ミリモル／リットル以上のハロゲン化物イオンを含有することが更になお好ましい。水媒体の電気分解により、ハロゲン化物イオンが次亜ハロゲン酸を生成し、水媒体中の還元性物質を酸化するからである。

また、水媒体が、0. 05ミリモル／リットル以上の塩化物イオン（C 1<sup>-</sup>）を含有することが好ましく、0. 5ミリモル／リットル以上の塩化物イオンを含有することが好ましく、5ミリモル／リットル以上の塩化物イオンを含有することが更になお好ましい。

ハロゲン化物イオンを系外から添加する場合には、前段の電気分解反応を行う前に、水媒体中に添加することが好ましい。前段の電気分解反応において、ハロゲン化物イオンは陽極反応で次亜ハロゲン酸に変換され、この次亜ハロゲン酸が、塩素酸化攻撃を受け易い還元性物質を酸化又は塩素酸化する。この一段目の電気分解では、一般的には完全分解できる物質は少なく（アンモニアなどの特例を除いて）、主に部分酸化、塩素化が進むため、T O C換算の分解率は比較的低い。一部の有機物は、次亜ハロゲン酸の攻撃により、あまり好ましくない有機塩素化合物を生成する。しかしながら、これらの部分酸化物、有機塩素化合物は、後段の水熱電気分解によって完全分解されるので、残留する恐れはない。

次に、本発明の第1の態様に係る水媒体の処理方法の一実施形態を、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の第1の態様に係る水媒体処理装置の一形態のフロー図である。

図1に示す水媒体処理装置は、前段の電気分解セクション(I)、後段の水熱電気分解セクション(II)、及び前段の電気分解セクションによって処理された水媒体を、水熱電気分解反応において好ましい温度に加熱するために加熱セクション(III)を有する。

5 まず、処理すべき水媒体は、水媒体ライン1を通って水媒体調整タンク8中に導入され、このタンク内で、ハロゲン化物ライン2を通って供給されるハロゲン化物と混合される。次に、調整された水媒体は、水媒体輸送ポンプ11によってライン12を通って送られ、電気分解反応槽20に導入される。水媒体の供給は、液面制御計21と連動した流量調整バルブ22によって調整され、これにより、

10 電気分解反応槽20の液面が制御される。なお、余剰の水媒体は、ライン14を通って水媒体調整タンク8に戻される。電気分解反応槽20においては、直流電源25の電源陽極23及び電源陰極24にそれぞれ接続された陽極26及び陰極27が、複数枚、交互に配列されている。これにより、水媒体が電気分解にかけられ、アンモニアや一部の有機物質が分解される。

15 電気分解反応槽20の材質としては、常温常圧の電気分解反応槽として当該技術において通常用いられている材料、例えば、FRP、PVC、テフロン、アクリル樹脂などのプラスチック、又はコンクリート、或いは金属材料を用いてよい。

また、電極の材料としては、電気分解反応の用途で通常用いられる材料、例えば、表面に、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有する材料を用いることが好ましい。例えば、電極そのものがこれらの物質で構成されていてもよい。あるいは、電極の基材の表面がこれらの物質で被覆されていてもよい。

ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金-イリジウム、ルテニウム-錫、ルテニウム-チタンなどが挙げられる。上記した金属等は、耐食性に優れており、陽極として用いる場合に優れた不溶性を示し、且つ塩素ガス等のハロゲン分子の発生効率が高い。塩素発生用の電極としては、特に、パラジウム、ルテニウム、

白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。なお、陰極として用いる材料は特に厳しい不溶性が要求されないため、例えばステンレス、炭素鋼、チタン又はチタン基合金、ハステロイ、インコネル等のニッケル合金も用いることができる。

5 電気分解反応槽20における陽極の電流密度は、0.1mA/dm<sup>2</sup>～500A/dm<sup>2</sup>であることが好ましい。電流密度が500A/dm<sup>2</sup>より高い場合には、陽極の表面が剥離したり、溶出し易くなる。一方、電流密度が0.1mA/dm<sup>2</sup>より低い場合には、陽極の面積を大きくする必要があり、装置が大型化する。電流密度は、10mA/dm<sup>2</sup>～100A/dm<sup>2</sup>であることが更に好ましく、100mA/dm<sup>2</sup>～50A/dm<sup>2</sup>であることが更になお好ましい。なお、陽極の新材料が開発された場合には、陽極の電流密度を更に高くすることもできる。

また、電気分解反応槽20における水媒体の温度は、100℃以下、好ましくは30～80℃の範囲であることが好ましい。

なお、電気分解反応槽20においては、水素及び酸素などのガスが発生するので、反応槽を開放系にして、発生したガスを常に空気バージする必要がある。

電気分解反応槽20において処理された水媒体は、一旦レシーバタンク又はバーファータンク（図示せず）に一次貯蔵され、次いでこのタンクから流路31を介して高圧ポンプ32へ吸引される。高圧ポンプ32で水媒体は、後段の水熱電気分解反応容器62における反応圧力より約3MPa高い圧力まで加圧される。この圧力の調整は、圧力調節機で行われる。すなわち高圧ポンプ32の加圧により圧力が反応圧力+3MPa以上になるとバルブ34が開きの方向へ移行し、圧力を下げる働きを行う。このようにしてポンプの排出側の圧力は常に一定にされる。高圧ポンプ32は液体を加圧するため、気体を封入したアクムレーター33を設けることにより、ポンプの圧力変動を吸収することが可能であり、バルブ34で円滑な圧力制御が可能となる。なお、このポンプの排出側を一定の圧力にしておく必要性は流量調節計35が円滑に作動するためである。本発明において、流量調節計のセンサーとしては、オリフィス式またはマスフロコントローラーで使用される熱伝導式のいずれでも使用可能であるが、通常流量センサーが設置されている流路を、一定の圧力に維持しておかないと誤数値を示すことがある。流量調

節計 3 5 は流量調節バルブ 3 6 を作動させ、所定の流量で流路 3 7 に水媒体を流通させる。

次に、水媒体は、熱交換器 3 8 を通して昇温せしめられた後、加熱セクション (III) において加熱することが好ましい。図 1 に示す態様では、加熱装置 4 5 0 によって加熱する。なお、加熱装置の間では、配管をコイル状にして (4 4)、加熱効率を高めることが好ましい。加熱装置内の温度及び加熱装置出口における非加熱体の温度を、温度センサー 4 1 及び 4 2 によって測定して、加熱を制御することが望ましい。なお、水媒体は、水熱電気分解反応容器 6 2 における所定の反応温度まで加熱することが望ましい。なお、本発明においては、加熱装置は電気ヒーター方式のみに限定されるものではなく、オイルバーナー加熱方式、熱媒体加熱方式などの既存の流体加熱方式を利用することもできる。

水媒体と別個に、酸化剤 5 0 を水熱電気分解反応容器 6 2 に供給する酸化剤ライン 5 5 を設けることが好ましい。酸化剤としては、例えば、酸素ガスを含有する気体、例えば、空気が用いられる。図 1 に示す態様においては、酸化剤ライン 15 5 5 は、酸化剤注入流路 5 0 と、コンプレッサー 5 1 と、酸化剤を貯留するアクムレーター 5 2 と、アクムレーター 5 2 に貯留された酸化剤を反応圧力以上の圧力に加圧する高圧コンプレッサー 5 3 と、加圧された酸化剤を貯留するアクムレーター 5 4 と、加圧された酸化剤を予熱する熱交換器 7 4 とを有する。酸化剤ライン 5 5 は、空気等の気体を酸化剤として用いるのに好ましく用いられる。

酸化剤空気は、加圧された後、混合ノズル 6 0 において水媒体と混合されて、水熱電気分解反応容器 6 2 内に導入される。また、他の態様においては、例えば、酸化剤を水熱電気分解反応装置に供給するラインを別に設けて、コンプレッサにより、直接、高圧の空気を反応器 6 2 に導入してもよい。

あるいは、酸素ガスが溶解した水等の液体を水熱電気分解反応容器 6 2 に導入してもよい。酸素ガス（空気として添加する場合を含む。）のようなガス形態の酸化剤は、温度が低いほど、又は、圧力が高いほど、水への溶解度が高い。従つて、高圧下において、温度が低い又は室温の水にガス形態の酸化剤を溶解させ、次いで、この冷水を反応器に供給してもよい。あるいは、過酸化水素水、次亜塩

素酸又は固体の酸化剤を水に溶解させ、高圧ポンプ等により反応器に供給しても良い。

水熱電気分解反応容器 6 2 は、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器を有し、反応器の内部には、電気分解をするための電極 6 3 が設けられている。反応器 6 2 の本体が金属製の内壁を有し、この内壁を陰極として作用させることができる。例えば、図 1 に示すように、本体に電源 6 9 の電源陰極を 7 1 によって接続することによって、反応器内壁を陰極として用いることができる。この場合には、反応器本体内壁の腐食を防止することができる。反応器本体とは別個に陰極を設けた場合には、水熱反応の高温、高圧下では、反応器本体の内壁が、ハロゲン化物イオン、例えば、塩化物イオンにより腐食を受けやすくなる。

水熱電気分解反応器 6 2 としては、例えば、ハスティロイ、インコネル、インコロイ等のニッケル基合金；チタン基合金；炭素鋼、ステンレス鋼等の鋼を用いることができる。ただし、反応器本体の内壁が、白金等の金属からなる被覆層で被覆され、かかる被覆層が陰極として作用してもよい。

また、水熱電気分解反応器 6 2 の本体の内部に陽極 6 3 が設けられている。陽極の形状には、原則として、制限はない。

本発明では、陽極と陰極との距離が均等であることが好ましい。この距離にばらつきがある場合には、距離が短い部分に局部的に過大な電流が流れ、その部分の陽極の劣化が促進されるからである。本発明では、反応器本体 6 2 の内壁が、円筒形状を有することが好ましい。また、陽極 6 3 の外側面も円筒形状を有し、陽極 6 3 の中心軸が反応器本体内壁の中心軸と実質的に一致することが好ましい。

また、陽極 6 3 は、メッシュ又は網を円筒形状に形成したものでもよいし、板を円筒形状に形成したものでもよい。

直流電源 6 9 の正極端子及び負極端子は、それぞれ、ライン 7 0、7 1 を介して、陽極 6 3 及び陰極（反応器内壁）に接続される。陽極に通電するためのライン 7 0 は、反応器 6 2 を貫き、ライン 7 1 は、反応器 6 2 と絶縁部材 7 2 により絶縁されている。反応器本体が金属製の場合には、ライン 7 1 は反応器本体に接続されればよい。なお、直流電源として、例えば、ダイオード、コンデンサ、

抵抗器等を具備する全波整流器を使用して、交流電流を直流電流に変換してもよい。

水熱電気分解反応器 6 2 は、加熱装置 6 5 で加熱される。加熱装置は、例えば、電気ヒーターであってもよい。また、シリコーンオイル等の浴を用いてもよい。

5 また、反応器が塔になっている場合には、バーナー等で反応器の外側を加熱してもよい。

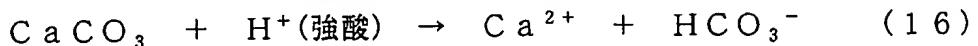
水熱電気分解装置は、水媒体 6 1 の温度を測定するための熱電対 6 8 を有することが好ましい。熱電対としては、例えば、クロメルーアルメル合金、白金合金を用いることができる。また、熱電対 6 8 の値に基づいて、加熱装置 6 5 を制御するための温度制御機構が設けられてもよい。

かかる水熱電気分解反応容器 6 2 に、水媒体（及び好ましくは酸化剤）を導入し、加熱しながら通電することによって、水媒体中の分解されていない還元性物質が分解される。

本発明に係る水熱電気分解反応容器においては、陽極の電流密度は、0. 1 m 15 A/dm<sup>2</sup>～500 A/dm<sup>2</sup>であることが好ましい。電流密度が500 A/dm<sup>2</sup>より高い場合には、陽極の表面が剥離したり、溶出し易くなる。一方、電流密度が0. 1 mA/dm<sup>2</sup>より低い場合には、陽極の面積を大きくする必要があり、装置が大型化する。電流密度は、10 mA/dm<sup>2</sup>～100 A/dm<sup>2</sup>であることが更に好ましく、100 mA/dm<sup>2</sup>～50 A/dm<sup>2</sup>であることが更にお好ましい。なお、陽極の新材料が開発された場合には、陽極の電流密度を更に高くすることもできる。

また、一定時間、直流電流を供給した場合には、陰極の表面、即ち、水熱電気分解反応器の本体内壁にスケールが生成する場合がある。スケールは、炭酸カルシウム等の塩が析出することにより生成すると思われる。スケールの発生に伴つて、抵抗が増加する。例えば、直流の定電流を供給した場合には、電圧が増加することになる。そこで、一定の抵抗に達した際には、陽極と陰極とを反転させて、直流電流を供給することが好ましい。水熱電気分解反応器の本体内壁が陽極となって、水素イオンを発生させ、局所的に酸性になる。そして、炭酸カルシウムは、

強酸の存在下では、弱酸たる炭酸 ( $H_2CO_3$ ) を遊離し、溶解する。そこで、炭酸カルシウム等のスケールを溶解させることができる。



電極を反転させる実施態様では、水熱電気分解反応器には、腐食に強い材料を用いることが好ましい。

水熱電気分解反応器 6 2 には、水熱電気分解処理された水媒体を排出するための排出ライン 7 3 が接続している。排出ライン 7 3 は、熱交換器 7 4 及び 3 8 と、気液分離器 7 8 と、処理水タンク 8 6 とを有することが好ましく、水熱電気分解反応器 6 2 で水熱電気分解された処理水が、この順序で移送され得る。熱交換器 7 4 においては、処理水の熱によって酸化剤が加熱され、また、熱交換器 3 8 においては、処理水の熱によって水媒体が加熱される。

排出ラインの末端には、気液分離器 7 8 が接続していることが好ましい。気液分離器 7 8 は、処理水中の気体と液体とを分離する。気液分離器 7 8 の内部では、一定のレベルにまで処理水が保持されている。このレベルの上部の空間と、このレベルの下部の処理水との間で導圧管を設け、この導圧管に、気液界面又はスラリーレベルを定めるためのレベル検出器 7 9 を設けてもよい。レベル検出機構 7 9 は、気体と液体との差圧でレベルを測定し、処理水の排出量は、このレベルが一定ないし一定の範囲になるように行ってもよい。なお、気液分離器 7 8 において、レベルの上部と下部との各々に、圧力を電気信号に変換する圧電素子を設け、この電気信号がレベル検出器に入力されることにより、差圧を検出してもよい。

気液分離器 7 8 には、弁 8 0 が接続していて、これが開放した際に、気液分離器 7 8 の内部の処理水を容器 8 6 に放出することができる。レベル調節機構 7 9 からの信号により、弁 8 0 の開閉を制御することが好ましい。

気液分離器 7 8 は、気液分離器の内部の圧力を一定の範囲に調節する圧力調節機構を有していてもよい。かかる圧力調節機構は、例えば、気相の圧力を検出するための圧力検出器、ガスを排出するための弁、圧力検出器からの信号で弁を制御する制御器を有してもよい。圧力調節機構は、例えば、水媒体が液相を保持する圧力以上であって、水熱電気分解反応器 6 2 及び気液分離器 7 8 を安全に運転できる圧力以下の圧力に調節する。圧力検出器は、圧電素子を有していてもよい。

気液分離器78には、弁81が接続していて、弁81が開放した際に、気液分離器78の内部の気体を大気に放出することができる。図示していない圧力調節機構からの信号により、弁81の開閉を制御することが好ましい。

本発明に係る水媒体の処理方法によって分解することのできる還元性物質は、  
5  $\text{OX}^-$ イオン（ただし、Xは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はこれらの任意の組み合わせである。）で酸化される化合物であってもよい。あるいは、還元性物質は、100°C以上水媒体の臨界温度以下の温度において、水の存在下、酸素ガス等の酸化剤で酸化される化合物であってもよい。還元性物質は、有機物であってよいし、無機物であってもよい。

10 本発明で分解できる有機物としては、アルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素；アルコール；アルデヒド；ケトン；アミン；酢酸等のカルボン酸；エステル、アミド、酸無水物等のカルボン酸誘導体；ハログン化炭化水素；フェノール類；スルホキサイド、メルカプトン、チオール、ポリスルホン等の含硫黄有機化合物；等が挙げられる。

15 炭化水素は、脂肪族炭化水素も、芳香族炭化水素も酸化分解する。脂肪族炭化水素としては、メタン、エタン等の低級アルカン、エチレン等の低級アルキレンに限られず、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリマーも分解できる。

20 芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アズレン、アントラセン(anthracene)、ピレン(pyrene)等を分解できる。また、ポリフェニレンオキシド、ポリアリレート等の合成ポリマーも分解できる。

また、ピロール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール等の含窒素複素環、フラン、テトラヒドロフラン、ベンゾピラン等の含酸素複素環、チオフェン等の含硫黄複素環等も分解できる。また、フェノール樹脂のように、これらをモノマー単位に含む合成ポリマーも分解できる。

25 アルコールには、メタノール、エタノール等の低級アルコールに限られず、ポリビニルアルコールも含まれる。また、グルコース、果糖等の单糖類、二糖類、オリゴ糖等、セルロース等の多糖類も含まれる。

アミンは、典型的には、アンモニアを経由して、窒素ガス及び水にまで分解できる。アミンとしては、例えば、アルキルアミン等の脂肪族アミン、アニリン等の芳香族アミンを分解できる。

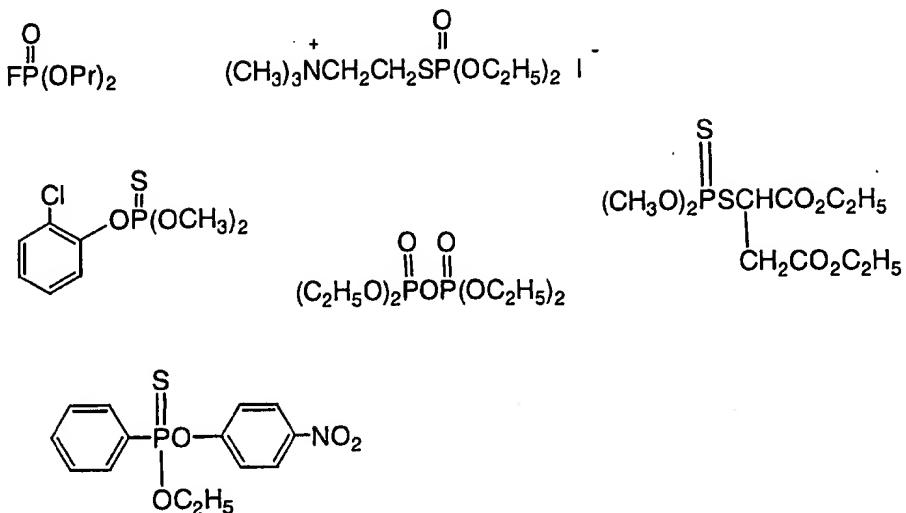
また、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂のように、窒素原子を含有する合成ポリマーも分解できる。

2 以上の官能基を有する化合物も同様に分解できる。例えば、エタノールアミンのように水酸基とアミノ基とを有する化合物も分解できる。また、アミノ酸のようにカルボキシル基（-COOH）とアミノ基とを有する化合物も分解しうる。更に、タンパク質、多糖類、ポリエステルのように加水分解できる化合物も分解できる。ポリエステルとしては、例えば、ナイロン、ポリアリレート、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

ハロゲン化炭化水素は、典型的には、塩素等のハロゲン化水素、二酸化炭素及び水に分解する。生成するハロゲン化水素を中和するために、水媒体に塩基を予め添加することが好ましい。塩基としては、特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を好適に用いることができる。ハロゲン化炭化水素としては、例えば、クロロホルム等のトリハロメタン、トリクロロフルオロメタン、テトラクロロメタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン原子を有する脂肪族化合物；並びに、クロロフェノール、ポリクロロビフェニル（P C B）、ダイオキシン等のハロゲン原子を有する芳香族化合物が挙げられる。

更に、上記有機化合物が、トリメチルシリル基のようなシリコン原子を含有する官能基で置換されていても、酸化分解される。

更に、リン酸誘導体等の硫黄を含有する化合物も分解できる。リン酸誘導体としては、例えば、マラチオン(malathion)が挙げられる。なお、マラチオンの化学式は、 $(CH_3O)_2P(=S) - S - CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$ である。マラチオンはコリンエステラーゼ阻害剤であるが、マラチオンと同様に、本発明で分解しうるコリンエステラーゼ阻害剤を下記に示す。



また、リン脂質も分解できる。

本発明で分解できる無機物としては、例えば、アンモニア；硝酸イオン、亜硝酸イオン；シアン化ナトリウム等のシアン類；尿素等の無機窒素源が挙げられる。

5 アンモニアは硝酸イオンを経由して、窒素ガスに分解される。硝酸イオン、亜硝酸イオンは高温下で陰極反応によって分解され。シアンイオン ( $CN^-$ ) は、加水分解され、ギ酸及びアンモニウム塩が生成する。そして、ギ酸及びアンモニウムイオンは、更に、二酸化炭素、窒素ガス及び水にまで分解することができる。

10 シアン類を分解する際には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基を添加した方がよい場合がある。更に、硫化水素等の硫黄化合物も酸化される。

なお、アンモニア、硝酸イオン、亜硝酸イオン、及びアミン類等の窒素源は、富栄養化を惹起するので、排出規制がされており、これらの規制値以下に除去することが求められる。

15 本発明では、「水媒体」が電気分解される。この「水媒体」は、懸濁液、乳化液、水溶液の何れでもよい。また、水媒体には、液体又は固体の還元性物質が混合していてもよい。従って、「水媒体」には、非沈降性の固体粒子が水に分散している懸濁液、液体粒子が水に分散している乳化液、液体の有機物又は無機物が溶存している水溶液、又は、これらの混合物が含まれる。「水媒体」は、水、液

体有機物、溶解塩類とを含有する連続相と、タール、ピッチ等の可燃性粒子とを含有する分散相とを含有し、更に、灰など不燃性固体を含有してもよい。

また、更に本発明においては、水媒体中に含ませるハロゲン化物イオンに代えて、或いはこれと組み合わせて、強酸イオンを用いることもできる。

5 この目的で用いられる強酸イオンは、25℃における解離定数（pK）が3.5以下の中強酸に対応するイオンであることが好ましく、25℃における解離定数が2.5以下の強酸に対応するイオンであることが更に好ましい。また、強酸イオンに対応する酸がプロトン性（protic）であることが好ましい。

強酸イオンは、無機酸イオンであってもよいし、有機酸イオンであってもよい。  
10 もっとも、強酸は無機酸イオンであることが好ましい。有機酸イオンは、水熱電気分解が進行するにつれて、分解する場合があるからである。

無機強酸イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）、硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）、リン酸イオン（PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>）が挙げられる。有機強酸イオンとしては、例えば、トリフルオロ酢酸イオン（CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>）等が挙げられる。  
15

強酸イオンは、酸として存在していてもよいし、塩として存在していてもよい。塩の場合には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等の無機陽イオン、又は、有機陽イオンとともに塩を形成してもよい。

本発明の第1の態様において用いる水熱電気分解反応容器として、図1に示すような单一筒構造の水熱電気分解反応器62に代えて、図2～図4に示すような多重管構造のものを用いることができる。図2に示す多重管構造の水熱電気分解反応容器100は、2以上の筒形状の反応室101を有する。反応室の各々は陰極として作用する金属製の内壁を有し、前記反応室の各々の内部に、陽極として作用する放電電極102が配置されている。図3は、図2のA部分の拡大図であり、図4は、図2のB-B'線に沿った横断面図である。  
20  
25

図2～図4に示す本発明の他の態様に係る水熱電気分解反応器100は、容器下方部と容器中間部と容器上方部とからなる。容器下方部には、被処理物を導入する導入口103、酸化剤を導入する酸化剤導入口104、及び導入口から導入された被処理物と酸化剤導入口から導入された酸化剤とを混合する混合室105

が設けられている。また、図1に示すように、被処理物と酸化剤とを、混合ノズルの形態の混合装置60により混合して反応器内に導入することもできる。容器中間部には、酸化剤と混合された被処理物を加圧・加熱状態で電気分解する複数の反応室101が設けられている。

5 容器上方部には、各々の反応室に対応した電流導入端子106が設けられている。電流導入端子は、反応器と絶縁するための絶縁部材107を有することが好ましい。各々の電流導入端子には、放電電極（陽極）102が設けられており、放電電極102は更に反応室101の下端にまで伸びている。

10 容器下方部、容器中間部及び容器上方部は、それぞれ、ガスケットを介して内部を密封して、連結されている。これにより、反応器全体が耐圧容器となされている。

15 被処理物導入口103及び酸化剤導入口104は、それぞれ、容器下方部の下面側の壁部に一つ設けられている。被処理物導入口103は、被処理物供給物ラインに連結されていて、酸化剤導入口104は酸化剤ラインに連結されている（それぞれ、図1の43及び55に対応する）。

20 混合室105は、抵抗板108で仕切られており、内部に攪拌機109が設置されている。抵抗板108は、被処理物の流れを乱すことにより混合するものであり、公知のものを特に制限なく用いることができる。また、攪拌機109は、混合を促進するために用いられるものであり、攪拌羽を有する通常のもので、モーター（図示せず）に連結されている。

容器下方部と容器中間部との連結部分には、混合室で酸化剤と混合された被処理物を反応室にスムーズに導入するための導入室110が設けられている。容器中間部の壁部は、マイナスライン115に接続されており、マイナスラインは、直流定電流電圧電源のマイナス端子（図示せず）に接続されている。

25 また、水熱電気分解反応室101を形成する筒状体は、容器中間部の壁部と導通している。例えば、ステンレス鋼製の容器中間部にステンレス鋼製の筒状体が溶接されていてもよい。これにより、反応室の内面全面が陰極となされている。尚、反応室は、容器中間部と一体成形しても良いし、また、別体として成形し嵌

め込むなどして一体化しても良い。このように、反応室の内面がマイナス電極として作用するため、電気分解による腐食が防止される。

放電電極 102 は、反応室 101 の内径よりも径の細い棒状体であり、各反応室に一つずつ挿入されるように所定位置に配置されている。もっとも、放電電極 5 は、メッシュ又は網を円筒形状に形成したものでもよいし、軸方向に中空部が形成されている円筒形状であってもよい。

本発明では、陽極と陰極との距離が均等であることが好ましい。この距離にはらつきがある場合には、距離が短い部分に局部的に過大な電流が流れ、その部分の陽極の劣化が促進されるからである。本実施態様では、反応室 101 の内壁が、10 円筒形状を有することが好ましい。また、放電電極 102 の外周面も円筒形状を有し、放電電極の中心軸が反応室の内壁の中心軸と実質的に一致することが好ましい。

また、放電電極の先端には、反応室の内面と接触しないように絶縁スペーサ (図示せず) が設置されている。絶縁スペーサは、放電電極の外表面の形状と反応室の内面の形状に合致するように形成されていることが好ましい。また、絶縁スペーサには、被処理物が通過するように、貫通孔が形成されていることが好ましい。

電流導入端子 106 は、プラスライン 111 に接続されており、プラスラインは別途設置の直流定電流電源のプラス端子 (図示せず) に接続されている。すな 20 わち放電電極は陽極となる。

そして、反応室の内面と放電電極との間にチャンバー 112 が形成されており、チャンバーは、容器中間部と容器上方部との連結部分に形成された排出流路 113 に連通されている。排出流路は、容器中間部の上端側に設けられた、処理終了後の被処理物を反応器から排出する排出口 114 に連通されている。

また、各部材の形成材料は、容器中間部及び反応室の形成材料として導電性の素材を用いること、及び反応容器全体が耐熱・耐圧性の材料からなる必要がある点を除いて任意である。容器中間部及び反応室の形成材料としては、例えば、ステンレス鋼が用いられる。また、反応室が多層構造を有していて、最も内側の層

がステンレス鋼等の導電性材料であり、その他の層がセラミックスであってもよい。

また、反応器内には、反応器断面の流速を一定にさせるために、本実施形態においては、分散盤の仕切を設置している（図示せず）。

5 このような多重管構造の水熱電気分解反応容器を用いると、圧力容器内において、電極の面積を増大させることができ、水熱電気分解反応に供される電気量を高めることができる。

また、本発明の更に他の態様においては、水熱電気分解反応器として、図5～7に示すような構造の反応器を用いることもできる。図5は、本発明の更に他の10形態に係る水熱電気分解反応器の内部構造を示す断面図であり、図6は、図5に示す反応容器の内部構造を示す幅方向断面図である。図7は、図5のEの拡大断面図である。

図5～7に示す態様の水熱電気分解反応器では、容器下方部200は、被処理物を供給する導入口201がその下面中央に設けられており、導入口201には15容器下方部200から容器中間部202の上方に伸びるパイプ203が連結されている。被処理物は、所望により、酸化剤とあらかじめ混合機（図示せず）で混合されている。また、被処理物は、100℃以上、臨界温度以下の温度まで予め昇温されていることが好ましい。

容器中間部202には、陽極204と、陰極205とが配置されている。陽極204は、同心円筒形状を有する2以上の側壁と、側壁を互いに連結する連結部材206とを有する。同様に、陰極205は、同心円筒形状を有する2以上の側壁と、側壁を互いに連結する連結部材207とを有する。そして、陽極204の側壁と陰極205の側壁との間に被処理物の流路を形成するように、陽極204と陰極205の側壁が交互に配置されている。

25 パイプ203が連結部材207と電気的に接続して、陰極として作用することが好ましい。パイプ203及び反応容器本体のカソードの防食ができるからである。

連結部材 206、207 は、何れも円盤状で導電性である。連結部材 206 は、陽極 204 を電流導入端子 210 に固定する。一方、連結部材 207 は、陰極 205 を容器下方部 200 に固定する。

すなわち、図 5～7 に示す実施形態の水熱電気分解装置は、同心円筒状に連続 5 した反応流路を有している。さらに、反応流路は、反応容器の中心から外周に向 けて連続して配置されており、被処理物が、反応容器の中心から外周に向 けて流 10 れるようになされている。容器上方部 211 では、複数の電流導入端子 210 が 設置されている。尚、容器上方部 211 と電流導入端子 210 は絶縁体により電 気的に絶縁されている。

10 本実施形態の反応器においては、被処理物は、導入口 201 から導入され、パイプ 203 を介して反応容器の上部に移送され、次いで、その外側において、反応容器の下部から上部に移送され、次いで、その更に外側で下部から上部に移送 15 される。このようにして、反応容器の中心から外側に順次、移送されていく。この過程において、被処理物中の還元性物質が水熱電気分解により分解される。処理された被処理物は、排出口 212 から反応容器の外部に排出される。

かかる形態の水熱電気分解反応器においては、水熱電気分解反応器における電極面積を大きくとることができるので、処理能力が増加されると共に均一反応を促進させることができるので、被処理物の大量処理が可能である。更に、反応流路を長くとることができ、水熱電気分解の効率を向上させることができる。この 20 ため、濃度の低い被処理物の処理も効果的に行うことができる、という利点を奏 すことができる。

以上において、本発明の第 1 の態様に係る水媒体の処理方法及び処理装置について説明したが、水熱電気分解反応器において消費される電気量を大きく低減させるという技術課題は、水熱電気分解の前段として、水媒体を、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度で、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持する水熱反応を行うことによっても、達成することができる。

即ち、本発明の第 2 の態様は、水及び還元性物質を含有する水媒体を、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度で、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持して処理する水熱酸化反応工程と、次いで、100℃以上前記水媒体の臨

界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、前記水媒体に、直流電流を供給する水熱電気分解工程と、を有することを特徴とする水媒体の処理方法に関する。

また、本発明の第2の態様は、水と、還元性物質とを含有する水媒体を、10  
5 0°C以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持する水熱反応部と、前記水熱反応部で処理された前記水媒体に、100°C以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する水熱電気分解部と、を有することを特徴とする水媒体の処理装置にも関する。

10 本発明の第2の態様においては、水熱電気分解の前に、水熱反応を行うことにより、容易に分解する還元性物質を分解することができ、水熱電気分解での電力を節約することができる。

なお、本発明の第2の態様においては、第1段反応として、水熱酸化反応、即ち、酸化剤の存在下での水熱反応を行ってから、第2段の水熱電気分解を行うことが特に好ましい。水熱酸化反応により、酸化反応を介して分解しうる還元性物質を分解してから、水熱電気分解を行うことができるからである。これにより、水熱電気分解での電力を更に節約することができる。

20 以下においては、本発明の第2の態様に係る方法として、水熱酸化反応を行つてから水熱電気分解を行う水媒体の処理方法について主に説明する。しかし、本発明の第2の態様には、酸化剤の非存在下で水熱反応を行つてから、水熱電気分解を行う形態も含まれる。

以下、本発明の第2の態様に係る水媒体の処理方法の好ましい実施形態について、図面を参照しつつ詳細に説明する。

25 図8は、本発明の第2の態様に係る水媒体の処理装置の一形態の全体構成を示す概略図である。但し、酸化剤ライン、水媒体調整タンク、加熱装置などの構成や、水熱電気分解反応器における各部材の材質などに関しては、図1に示す処理装置と同様のものを採用することができ、以下においては、図1に示す処理装置と異なる点について、特に説明する。以下において説明しない点については、上述の図1に示す処理装置に関する説明が適宜適用される。また、図1に示す処理

装置におけるものと同様の構成要素については、図1において用いたものと同じ番号を用いる。

本発明の第2の態様に係る水媒体の反応器300は、図8に示すように、水と、還元性物質と、酸化剤とを含有する水媒体を、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持する水熱酸化反応部301と、前記水熱酸化反応部301で処理された前記水媒体に、100℃以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する水熱電気分解部302と、を有する。

更に詳述すると、本実施形態の処理装置は、前記水熱酸化反応部301に水媒体を供給する水媒体ライン90と、前記水熱酸化反応部301に酸化剤を供給する酸化剤ライン55と、前記水熱電気分解部302から処理物を排出する排出ライン73とを有する。

水媒体ライン90は、水媒体注入流路91を介して廃液等の水媒体が注入される調整タンク92と、調整タンク92に電解質イオン、例えば、強酸イオンを注入する電解質注入流路93と、電解質で調整された水媒体を反応圧力にまで加圧する高圧ポンプ94と、該水媒体を反応温度まで加熱する熱交換器38及び加熱器40とから構成される。加熱器40は、図1に示す加熱セクションIIIと同様の構造を有することができる。

酸化剤ライン55の構成は、図1に関して説明したものと同様である。

反応器10には、水熱電気分解部302で処理された処理物を排出する排出ライン73が接続されており、該排出ライン73には、排出された処理済水媒体を冷却する熱交換器74及び熱交換器38と、該水媒体をさらに減圧する減圧バルブ97と、窒素、炭酸ガス等のガス成分を分離する気液分離器78と、ガス排出流路85を介して、ガス成分を大気に放出するバルブ81及び液体を処理済みタンクに放出するバルブ80とを具備する。

そして、本実施形態においては、反応器300は、水熱酸化反応部301と水熱電気分解部302とを有する。即ち、水熱酸化反応部301と水熱電気分解部302とは、一つの反応器300内に配置されている。また、水熱酸化するセク

ションである水熱酸化反応部 301 と、水熱電気分解するセクションである水熱電気分解部 302 とは、特に物理的な境界を設けずに分割されている。

反応器 300 が画定するチャンバーの上部には、陽極 63 が配置されている。一方、反応器 300 においては、陽極 41 は、チャンバーの下部までは伸長して 5 いない。

直流電源 69 の正極端子及び負極端子は、それぞれ、ライン 70、71 を介して、陽極 63 及び陰極（反応器内壁）に接続される。陽極 63 に通電するためのライン 70 は、反応器 300 を貫き、ライン 70 は、反応器 300 と絶縁部材により絶縁されている。反応器本体が金属製の場合には、ライン 71 は反応器本体 10 に接続されればよい。なお、直流電源として、例えば、ダイオード、コンデンサ、抵抗器等を具備する全波整流器を使用して、交流電流を直流電流に変換してもよい。

次に、図 8 に示す本発明の第 2 の態様に係る水媒体の処理方法について説明する。

15 本発明の第 2 の態様に係る水媒体の処理方法を行うには、水媒体を反応器 300 に導入する。具体的には、各種還元性物質（汚染物質）を含む水媒体は、水媒体注入流路 91 によって調整タンク 92 に注入される。

この調整タンク 92 において水熱電気分解で触媒作用をするハロゲン化物イオン又はその他の電解質イオンの量が少ない場合においては、調整タンク 92 の電 20 気伝導度又はハロゲン化物イオン等をモニタリングしながら、電解質注入流路 93 から電解質を投入する。

水熱電気分解において、水媒体中の触媒作用をするハロゲン化物イオンまたは 25 その他の電解質イオンの量が少な過ぎる場合には、酸化分解反応が円滑に進まなくなり、高い分解率を得るのに大電流又は長期処理時間が必要となり、しかも、水熱電気分解で所定の電流を通電するのに高い電圧が必要となる。この水熱電気分解の反応自体は、特に電圧の直接影響をうけるものではない。反応に有効となるのは供給電気量（単位クーロン、1 クーロン = 1 A x 1 秒）、すなわち電流と通電時間との積分値である。しかし、消費電力（単位 kWh）には直接負荷電圧が影響し、電圧が高いほど消費電力は高くなり、水熱電気分解プロセスのランニ

ングコストを高めることになる。従ってこの消費電力を低減させる意味からも、上記水媒体は、電解質を、0.5ミリモル／リットル以上の濃度で含有するのが好ましい。

電解質が調整された水媒体は、高圧ポンプ94によって反応圧力（水媒体が液体を維持する圧力）まで加圧され、さらに熱交換器38及び加熱器40により反応温度（100°C以上、上記臨界温度以下）まで昇温される。

酸化剤としては、本実施形態においては、空気を用いているが、次亜ハロゲン酸、溶解オゾン、過酸化水素等の液体状酸化剤を用いることもでき、この場合には、液体を加圧する高圧ポンプ等に変更をすればよい。酸化剤である空気は、酸化剤注入流路50から、酸化剤ライン55を通じて反応器300に導入される。  
酸化剤ライン55の構成は、上述の図1に示される形態におけるものと同様である。

反応圧力以上に加圧された酸化剤は、熱交換器74で予熱されバルブ96で適切な量の酸化剤が反応器300に投入される。図8に示すように、被処理水媒体と酸化剤を別個に反応器300に導入することができる。図8に示すように、完全に異なった流路で反応器に導入しても良い。この場合には、分散盤を反応器300の下部に設けてもよい。あるいは、被処理水媒体と酸化剤の攪拌混合を促進させるため、同軸二重管等の混合ノズルを用いてもよい。

そして、加熱及び加圧された水媒体及び加熱及び加圧された酸化剤が反応器の水熱酸化反応部301に投入され、水熱酸化反応部301において上記に説明した水熱酸化反応工程が行われる。

この水熱酸化反応工程においては、専ら水媒体に含まれている各種易分解物質が、分子状酸素（溶存酸素）の酸化作用で分解される。また難分解性と易分解性の中間的性質を持っている物質は部分的に酸化または部分的に分解される。前記したようにここではあくまでも蟻酸、シュウ酸（これらの物質に限らず酸素酸化反応を受けやすい物質すべてを含む）のような易分解物質のみが高い分解率で処理される。ここで、易分解性物質を完全に分解するためには比較的大きな滞留時間を要する。

反応温度及び反応圧力は、それぞれ上述の通りであるが、反応温度は180～350℃とするのが好ましい。また、反応圧力は、10～200気圧とするのが好ましい。反応温度が、100℃未満であると、水熱反応の速度が遅くなる。一方、臨界温度を超えると、電解質の溶解度が低減する。

5 水熱酸化反応部301における水媒体の滞留時間（反応時間）は、3時間～1分の範囲をとることが好ましい。3時間以上であると水熱酸化反応部301の容積が非常に大きくなり、圧力容器であることを考えると小さい方が好ましい。また活性の低い分子上酸素による酸化分解反応であるので1分以下であると還元性物質と酸化剤が十分接触する時間なく、分解反応があまり進まない。なお、易分解性物質がほとんど含まれていない場合、または部分的に酸化できる物質もほとんど含まれていない場合においては1分以下の滞留時間でも構わない。この滞留時間は水媒体に含まれている還元性物質の種類によって変更する必要がある。この滞留時間の決定には回分式の水熱酸化試験等を別途行い決定するのが好ましい。

10 15 なお、必ずしも易分解性物質を完全分解するのに必要な滞留時間をとる必要性もない。水熱電気分解部302の水熱電気分解では易分解性物質と難分解性物質の双方が分解できる。しかし、易分解性物質を多く水熱電気分解工程に残すと、製造するのに高いコストを要する電気化学的に内部発生した酸化剤（活性酸素、発生期状態酸化剤）が多く消費され、水媒体処理プロセス全体のランニングコストが高くなる。理想的には易分解性物質の30%以上水熱酸化工程で分解し、さらに理想的には50%以上分解することである。同じく中間的性質の物質も、部分的に酸化又は部分的に分解できる部分の30%以上を処理することが好ましい。

20 25 この分子状酸素による酸化反応は発熱反応であるため、水媒体に十分な量の還元性物質が含まれている場合、自燃による反応温度維持も可能であり、水熱電気分解工程に更に高温の反応液を送ることができる。水熱電気分解工程の反応温度が低すぎると、陰極反応で水素の発生量が大きくなり、爆発性混合ガスを形成する恐れがある。従って水熱電気分解工程に送る反応液の温度は100℃～374℃にあることが好ましい。なお、374℃以上になると水の臨界点を超えるため、電解質が水に不溶となる。このような状態においては電極間に電気が通りに

くくなる。所定の電流を通電させるのに高電圧が必要となり、水熱電気分解の消費電力が増加する。従って亜臨界状態（374℃以下）の温度に水熱電気分解工程を維持することが好ましい。

なお、ここでの水熱電気分解自体も発熱反応であるので、この発熱分を考慮した温度で水熱酸化工程から水熱電解工程へ送る反応液の温度を調整することが好ましい。また還元性物質の量が水媒体自体に絶対的に少ない場合においては、水熱酸化反応部11及び水熱電気分解部12を外部から加熱してもよい。

反応器300内においては、上記に説明したようにまず水熱酸化反応部301において水媒体の水熱酸化工程が行われ、ついで、水熱電気分解部302において、水熱電気分解工程が行われる。水熱電気分解工程においては、専ら難分解性物質、部分的に酸化された物質、残存している易分解性物質が分解される。

反応温度及び反応圧力は、それぞれ上述の通りであるが、反応温度は180～350℃とするのが好ましい。また、反応圧力は、10～200気圧とするのが好ましい。反応温度が、100℃未満であると、水熱反応の速度が遅くなる。

また、水熱電気分解部302においては、上述の如く構成されているため、陰極において分子状の酸素等が活性酸素等に変化され、また陽極において発生基状態酸化剤が生成され、水媒体中還元性物質が高効率で分解される。ここで分解律速は直流電源の供給量（電気量）となる。高温、高圧下で電気化学的に発生した酸化剤は活性が非常に高く、速やかに消費される。従って水熱電気分解部302においての反応液の滞留時間を短くしたい場合、高電流を流すようにすればよい。滞留時間を小さくすれば、水熱電気分解部302は小さくできる。しかしあまり小さすぎると、電極を設置する容積が小さくなり、電極面積を小さくする必要性が出てくる。小さい電極面積に高電流を流すと電極材料の溶出などが起こりはじめる。

水熱電気処理工程においては、被処理物たる水媒体は、更に、上述したハロゲン化物イオン等の強酸イオンを含むのが好ましい。よって、本実施形態においては、電解質を水媒体に混合している。

水熱電気分解工程終了後、水熱電気分解部302で水熱電解された高温の処理水は、排出流路73を介して熱交換器74、熱交換器38において冷却され、つ

5 いで減圧バルブ 9 7 で反応圧力より低い圧力まで下げられる。減圧バルブ通過後、窒素、炭酸ガス、などのガス成分が気液分離器 7 8 で分離され、ガス排出流路 8 5 を介し、バルブ 8 1 から大気に放流される。液体の処理水は気液分離器の下部からバルブ 8 0 を介して処理済みタンク 8 6 に一次保留される。処理済みタンク 8 6 において水質が十分に放流基準を満たしていることを確認して、下水道、河川等に放流する。

以上説明したような本発明の第 2 の態様に係る水媒体の処理方法によつても、第 1 の態様と同様に、水熱電気分解を効果的に行うことができ、電気代を節約して、安価なランニングコストで処理を行うことができる。

10 このような効果が奏される理由は、以下の通りではないかと本発明者らは考えている。

水熱雰囲気下では、高温高圧の水に分子状の酸素が溶解している。この分子状の溶存酸素は、圧力が高いほど、液相に存在する量が多くなる。

しかし、従来の水熱酸化（湿式酸化又はジンマーマン法として知られているプロセス）からも明らかであるようにこの分子状酸素では分解できるものと分解できないものがある。例えばアンモニア、酢酸等はこの水熱雰囲気下の溶存酸素ではほとんど分解されず、難分解性物質であると言える。ところが蟻酸、シュウ酸等は水熱雰囲気下の分子状酸素で 9 9 % 以上、容易に分解され、易分解物質であるといえる。

20 これらの物質が水熱雰囲気下で分子状溶存酸素に対して異なった安定性をもつ理由はまだあまり明らかにされていない。

また、水媒体等には、難分解性物質又は易分解性物質と明確に提言できない物質も存在する。これは溶存酸素等の活性の低い酸化剤で一部酸化されやすいまたは分解されやすい官能基又は化学結合を有する物質である。これらの代表例としては、例えば各種汚泥に含まれている生体系高分子、各種合成ポリマー、フミン酸、リグニン、セルロース、アミン基をもつ物質などがある。

これらの難分解性物質と易分解性物質の中間の特性を持つ物質は、酸化又は分解されやすい官能基又は化学結合のみが溶存酸素と反応し、酸化し難い物質へと変換されることがしばしばある。つまり難分解性な物質へと変換されていく。と

ところで水熱電気分解法では、発生期状態の酸化剤又は活性酸素の作用によりこれらの難分解性物質、易分解性物質の双方を高い効率で分解することができる。

しかし、前述したようにこの電気化学的に発生する酸化剤は、外部からコンプレッサ等で投入する分子状酸素より、製造コストの高いものである。そこで実際  
5 の水媒体処理プロセスにおいてはこれらの酸化剤の役割のすみわけをすることが重要になってくる。すなわち易分解性物質は安価な分子状酸素等の外部酸化剤で分解し、この安価な酸化剤で分解できないもの、つまり難分解性物質を電気化学的に生成した発生期状態酸化剤又は活性酸素で分解する方法が得策となる。または難分解性物質と易分解性物質の中間的性質を持っている物質に対しても、安価  
10 な外部酸化剤で部分的に酸化又は分解を行い、仕上げの高度酸化分解を電気化学的に生成した活性酸素又は発生基状態酸化剤で分解する方法が得策となる。

なお、本発明の第2の態様において用いられる反応器300としては、図9に示される構造の反応器310が好ましく用いられる。図9に示される反応器310は、各反応室101内に配置されている放電電極102が、反応室101の下端まで伸長しておらず、反応室101の中央付近までしか伸長していないという点においてのみ、図2で示される反応器100と異なる。その他の要素の構成は図2に関して説明したものと同様である。図9に示される反応部10においては、各反応室101における下方の電極のない部分が水熱酸化反応部301として機能し、各反応室101の上方の電極が配された部分が水熱電気分解部302として機能する。  
15  
20

また、本発明の第2の態様は、図10に示すような構成の反応装置によっても実施することができる。図10は、本発明の第2の態様に係る処理装置の可能な他の実施形態を示す概略図である。

なお、以下の説明においては、上記に説明した図8に示す形態の反応装置と異なる点について特に詳述する。特の説明しない点については、上述した説明が適宜適用される。  
25

図10に示す実施形態の処理装置は、反応器が、主に水熱酸化反応を行う水熱酸化反応器350aと、主に水熱電気分解を行う水熱電気分解反応器350bと

から構成されることを特徴とする。すなわち、本実施形態においては、水熱酸化反応部と水熱電気分解部とは、それぞれ別個の反応器となされている。

また、これに付随して、反応圧力以上に加圧された酸化剤は、熱交換器 7 4 で予熱された後、適切な量の酸化剤がバルブ 9 6 a 及び 9 6 b を介して反応器 3 5 5 0 a、3 5 0 b に投入されるようになされている。

水熱酸化反応器 3 5 0 a の内部構造は、通常の水熱酸化反応用の反応器と同じである。水熱酸化反応器 3 5 0 a の内部には、電気防腐のために、陽極 3 5 1 が配置されていることが好ましい。

反応器 3 5 0 a においては、水媒体に含まれている易分解性物質を分子状酸素 (溶存酸素) の酸化作用で積極的に分解される。ここではあくまでも蟻酸、シュウ酸 (これらの物質に限らず、分子状酸素で酸化されやすい物質すべて) のような易分解物質が分解される。しかし、水媒体に含まれる塩類又は調整タンク 9 2 で任意に投入した塩類等が装置を腐食することがあるので、反応器 3 5 0 a について電気防食を行うことが好ましい。従って、電源 6 9 a から低電流を水熱酸化反応器 3 5 0 a に供給するのが好ましい。電流の範囲としては水熱電解酸化反応器 3 5 0 a の内壁面積 1 デシシーベ ( $1 \text{ d cm}^2$ ) 当り、 $1 \mu\text{A} \sim 50 \text{ A}$  の範囲が好ましい。 $1 \mu\text{A}$  以下においては十分なカソード防食性能が得られず、電気防食の効果が得られない。 $50 \text{ A}$  以上の電流においては水熱電気分解が著しく進行しはじめるので、水熱酸化反応器の機能では無くなる。ここで易分解性物質を分解するために適切な滞留時間が取れるように反応器 3 5 0 a を設計する必要性がある。

水熱電気分解反応器 3 5 0 b の内部構造は、図 8 に示される反応器 3 0 0 の内部構造とほぼ同じであるが、図 1 0 に示される水熱電気分解反応器 3 5 0 b においては、放電電極 3 5 2 が反応室の全長に亘って伸長せしめられていて、反応器 3 5 0 b の全体で水熱電気分解が可能になされている点で異なる。

図 1 0 に示す処理装置によって水媒体を処理するにあたっては、水熱酸化反応器 3 5 0 a の滞留時間は、3 時間～1 分の範囲をとることが好ましい。3 時間以上であると水熱酸化反応器の容積が非常に大きくなり、圧力容器であることを考えると小さい方が好ましい。また活性の低い分子上酸素による酸化分解反応であ

るので1分以下である還元性物質と酸化剤が十分接触する時間なく、分解反応があまり進まない。なお、易分解性物質がほとんど含まれていない場合においては1分以下の滞留時間でも構わない。この滞留時間は水媒体に含まれている還元性物質の種類によって変更する必要がある。この滞留時間の決定には回分式の水

5 熱酸化試験等を別途行い決定するのが好ましい。

水熱酸化反応器350a及び水熱電気分解反応器350bにおけるその他の反応条件は図8に関して説明したものと同様である。

なお、図10に示す態様においては、水熱電気分解反応器350bとして、図2～図4に示す形態の反応器或いは図5～図7に示す形態の反応器を適宜用いる

10 ことができる。

また、上記に説明した本発明の各種態様に係る水媒体の処理方法及び処理装置においては、反応媒体である水媒体中に導電性の粒子を含ませることによって、水熱電気分解反応器における電極表面積を実質的に増大させて、水熱電気分解反応器の処理能力及び処理効率を大幅に向上させることができる。

15 即ち、水媒体中に導電性の粒子を含ませると、水熱電気分解反応器における本来の陰極と本来の陽極との間に、水及び導電性粒子を含む水媒体が位置することになる。そして、本来の陰極と本来の陽極との間に直流電圧を印可すると、電場の作用によって、個々の導電性粒子において、本来の陰極に向いた表面が陽極として作用し、一方、本来の陽極に向いた表面が陰極として作用する。従って、本来の陰極と、個々の導電性粒子の陽極として作用する表面との間に、局所的に電流が流れることになり、また、本来の陽極と導電性粒子の陰極として作用する表面との間にも局所的に電流が流れることになる。更に、例えば、二つの導電性粒子が互いに接触することなく、近傍に位置している場合において、一方の導電性粒子の陽極表面が、他方の導電性粒子の陰極表面と向かい合っているときなどには、その陽極表面とその陰極表面との間に局所的に電流が流れることになる。このように二つの導電性粒子の間に限られず、互いに離散している多数の導電性粒子の間にも、ある導電性粒子の陽極表面と、別の導電性粒子の陰極表面との間に相互に電流が流れるとと思われる。

5 このように、水媒体中に導電性粒子が存在する場合には、水媒体中に導電性粒子が存在しない場合と比べて、本来の陽極と本来の陰極との間に流れる電流が増加し、かつ、本来の陽極と本来の陰極との間の電圧が増加することになる。従つて、本来の陽極及び本来の陰極の表面積を増やさなくても、多量の電力を水媒体に供給することができ、水熱電気分解装置の処理能力並びに処理効率を大幅に向上させることができる。同様に、本発明の第1の態様における第1段の工程である電気分解工程においても、導電性粒子が水媒体中に存在することによって電気分解装置の処理能力及び処理効率が向上せしめられる。

10 本発明の各種態様に係る水媒体の処理方法及び装置において、水媒体中に導電性の粒子を含ませる方法としては、例えば図1に示す水媒体の処理装置において、水媒体調整タンク8中に、制御量の導電性粒子を供給する供給装置（図示せず）を設ければよい。なお、この場合には、水熱電気分解反応器62から排出される処理済みの水媒体中は導電性粒子を含んだ状態で排出されるので、水媒体の排出ライン73にサイクロン等の粒子分離器（図示せず）を配置して、処理済みの水媒体中に含まれる導電性粒子を抜き出すことが好ましい。更に、排出ライン73の末端の気液分離器78から排出される排出液中にも未だ導電性粒子が残留している場合が考えられるので、この場合には気液分離器78からの排出液を更にフィルター装置（図示せず）にかけて、含まれている導電性粒子を分離除去することができる。処理済みの水媒体からこのようにして抜き出された導電性粒子は、20 再び水熱電気分解反応器62に再循環させたり、或いは水媒体調整タンク8に再循環させることができる。

25 この目的で用いられる導電性粒子は、その全体が導電性物質から構成されているてもよい。また、導電性物質の表面が別個の導電性物質で被覆されている粒子でもよいし、導電性でない物質の表面が導電性物質で被覆されている粒子でもよい。また、導電性粒子の表面が腐食等により、絶縁性の酸化物等が生成していても、粒子全体として導電性であれば、導電性粒子である。

導電性物質から構成されている粒子としては、例えば、炭素からなる粒子、金属からなる粒子、導電性酸化物からなる粒子が挙げられる。炭素からなる粒子としては、例えば、グラファイトからなる粒子が挙げられる。金属からなる粒子に

はいわゆる金属粉が含まれ、例えば、鉄粉、銅粉、銀粉、ニッケル粉、コバルト粉、アルミニウム粉等が挙げられる。導電性酸化物からなる粒子としては、フェライト、酸化ルテニウムからなる粒子が挙げられる。コスト的には鉄粉、アルミニウム粉が好ましい。また、鉄粉には、鋼（ステンレス鋼を含む）、鋳鉄等を機械加工をした際に発生する屑を粉状にしたものも含まれる。

導電性物質の表面が別個の導電性物質で被覆されている粒子としては、金属粒子の表面を異なる金属薄膜が被覆している粒子、例えば、銅粒子の表面が白金で被覆されている粒子が挙げられる。

導電性でない物質の表面が導電性物質で被覆されている粒子としては、酸化物粉体の表面に金属薄膜を被覆している粒子が挙げられる。例えば、酸化アルミニウム粒子の表面が銅でコーティングされている粒子である。

導電性又は導電性でない酸化物粉体の表面が導電性酸化物で被覆している粒子もある。例えば、酸化ジルコニウム粒子の表面が酸化イリジウムで被覆されている粒子、二酸化ケイ素粒子の表面が酸化ルテニウムで被覆されている粒子が挙げられる。

更に、合成高分子ポリマーの表面に金属又は導電性酸化物が被覆されている場合も挙げられる。例えば、ポリエチレングリコールからなるポリマーの表面が酸化ルテニウムで被覆されている粒子である。

被覆の方法としては、金属薄膜の場合には、電気メッキ、無電解メッキ、スパッタリング、物理蒸着、化学蒸着等が挙げられる。導電性酸化物薄膜の場合には、焼成、スパッタリング、物理蒸着、化学蒸着等が挙げられる。

これらの導電性粒子には、ハロゲン化物イオン等の強酸イオンの存在下、高温、高圧で電流が流れることになる。導電性粒子は、このような条件で、溶解、腐食するものを使い捨てにしてもよいし、化学的に安定であるものを再利用してもよい。使い捨てにする場合には、コスト的には鉄粉、アルミニウム粉などが好ましい。再利用する場合には、耐食性に優れており、導電性粒子に電流が流れた場合であっても、不溶性を示すことが好ましい。

再利用する場合では、導電性粒子が導電性物質から構成されている場合の導電性物質、又は、導電性粒子の表面が導電性物質で被覆されている場合の導電性物

質が、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、銅、ニッケル、錫若しくはこれらの酸化物又はフェライトを有することが好ましい。

ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、銅、ニッケル、錫は、金属元素そのものであってもよいし、酸化物であってもよい。また、これらの金5 属の合金も好適に用いられる。合金としては、例えば、白金-イリジウム、ルテニウム-錫、ルテニウム-チタンなどが挙げられる。実施態様によつては、特に、パラジウム、ルテニウム、白金とイリジウムとの合金を主成分とするものが好ましい。

導電性粒子の形状には制限がなく、球形状、棒形状、円盤形状、T字形状、ド10 ナッツ形状、筒形状、ファイバー等であつてもよい。また、中空の粒子であつてもよい。

導電性粒子の寸法は、陽極と陰極との間隔よりも短いことが好ましい。導電性粒子の平均寸法(size)は、1 cm以下が好ましく、5 mm以下が更に好ましく、15 1 mm以下が更にお好ましく、0. 5 mm以下が更にお好ましい。例えば、導電性粒子が球形状の場合には、その寸法は、その直径を意味する。導電性粒子が棒形状、筒形状の場合には、その寸法は、その長さを意味する。導電性粒子の寸法は、均一であつてもよいし、大きなばらつきがあつてもよい。

導電性粒子が棒形状、筒形状の場合には、棒又は筒の直径に対する長さ、即ち、直径を1としたときのその長さは、0. 1～1000であることが好ましく、0.20 5～100であることが更に好ましい。

水媒体中には、0. 01重量%以上の導電性粒子を含有させることが好ましく、0. 1重量%以上の導電性粒子を含有させることが更にお好ましい。導電性粒子が0. 01重量%という微量、被処理物中に存在する場合であつても、本来の電極の間に流れる電流を増加することができ、また、その間の電圧を増加するこ25 とができる。

水媒体中には、30重量%以下の導電性粒子を含有することが好ましく、10重量%以下の導電性粒子を含有することが更に好ましい。導電性粒子の含有量が30重量%より多い場合には、被処理物の流動性に悪影響を与え、また、電極間でショートする確率が顕著に高くなる。

被処理物中の導電性粒子の含有量は、反応室に被処理物を供給する供給ラインでの含有量である。反応室の内部では、導電性粒子は必ずしも均一に分布していないので、その含有量を正確に求めることが困難だからである。例えば、反応室が筒形状を有していて、被処理物を下部から上部に移送させる場合には、反応室の  
5 下部では、導電性粒子の濃度が高くなる傾向にある。

なお、本発明の第1の態様に係る方法及び装置、即ち、電気分解／水熱電気分解の2段階工程による水媒体の処理方法及び装置においては、水媒体を前段の100°C以下の温度及び常圧での電気分解で処理した後、後段の水熱電気分解反応にかける前に、通常の水熱酸化処理にかけることもでき、かかる態様も本発明の  
10 範囲に含まれる。この場合、第1段の電気分解工程と第2段の水熱電気分解工程との間の工程として行うことのできる水熱反応としては、本発明の第2の態様に係る方法の第1段工程として説明したような水熱反応方法及び装置を用いることができる。例えば、図1に示す水媒体の処理装置における水熱電気分解反応器62として、図8で示す反応器300や図10で示す反応器350aと350bとの組み合わせを用いることによって、電気分解／水熱反応／水熱電気分解の順で水媒体の処理を行うことができる。この場合、水熱反応の前に反応媒体中に酸化剤を加えることが好ましい。このような構成を採用すると、まず電気分解によってアンモニア等の物質が分解され、次に、水熱反応によって、水媒体中に含まれている例えばt-ブチルアルコール、蟻酸、シュウ酸、フェノール、o-クレゾール、ベンジルアルコールなどのような酸化剤による酸化反応のみによって分解可能な易分解性物質が酸化分解され、次に、水媒体中に残留している残りの還元性物質が、水熱電気分解反応によって分解されるので、水熱電気分解において用いられる電流の量を低減させることができる。  
15  
20

以上に説明した本発明の各種態様によって、上記の各種の還元性物質を分解処理することができる。また、上述した還元性物質の他に、本発明によって好適に処理することのできる対象物として、リグニン又はその誘導体を含む廃液、例えばパルプ工場から排出される廃液を挙げることができる。  
25

一般に、パルプ工場等から排出される廃液には大量のリグニンが含まれており、TOC、BOD、CODが非常に高い。リグニンは、木材、タケ、ワラなど木化

した植物体の主成分の一つで、フェニルプロパンを骨格とする構成単位体が縮合してできた網状高分子化合物である。

パルプ工場等において、パルプを製造する際には、木材等の植物体原料に薬剤を添加し、1～5気圧、90～160℃において処理することで、リグニンが蒸解され、纖維質と分離される。パルプの製造方法には、硫化ソーダと苛性ソーダを使う硫酸塩パルプ（クラフトパルプ）方法と、亜硫酸塩（亜硫酸ソーダ、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウムなど）を用いる亜硫酸パルプ方法と、がある。蒸解廃液（以下パルプ廃液と称す）中に含有されるリグニンは、クラフトパルプ方法の場合には、チオリグニンの形で、また亜硫酸パルプ方法の場合にはリグニンスルホン酸塩の形で、それぞれ溶存している。これらのパルプ廃液にはリグニン誘導体以外にヘキソース、ペントース、糖誘導体、揮発性有機物、無機化合物などが含まれている。

パルプ廃液の通常の処理方法としては、濃縮燃焼方法がある。この濃縮燃焼方法は、パルプ廃液の可燃性物質濃度を減圧多重効用缶等の濃縮器を用いて、5～10倍に濃縮して、ついでボイラー等の蒸気回収機構を設けた噴霧燃焼炉で燃焼させるものである。しかし、この濃縮燃焼方法は、パルプ廃液に含有される水分（約90%）を燃焼可能な程度まで濃縮するために必要な熱量が膨大である、という欠点がある。

また、濃縮の際には、水蒸気に随伴されて揮発性悪臭成分等も発生する、という欠点がある。この揮発性悪臭成分を除去するためには、別個の凝縮水処理設備が必要となり、設備投資が高額となってしまう、という欠点もある。

さらにパルプの蒸解工程でもメチルサルファイト、硫化水素、メチルメルカプタン類の悪臭成分が発生する、という欠点がある。この悪臭成分を処理するためには、別個のガス処理設備が必要となり、設備投資が高額となってしまう、という欠点もある。

そこで、パルプ廃液の処理方法として、水熱酸化方法（湿式酸化、ジンマーマン法とも呼ばれている）が提案されている。この水熱酸化方法は、パルプ廃液のような水分を多く含んだ溶液に対して、水分が蒸発しないように適当な圧力をかけて、空気等の酸化剤を圧入し、約200℃～300℃の温度範囲で液相酸化さ

せる方法である。しかし、この水熱酸化方法のみでは、酢酸等で代表される難分解性の低級脂肪酸はほとんど分解されず、パルプ廃液の高度処理が不可能である、という欠点がある。

本発明者らは、このようなパルプ廃液の処理方法として、本発明の第2の態様  
5 に係る水媒体の処理方法及び装置、即ち、第1段として水熱反応を行い、続いて第2段として水熱電気分解反応を行う方法及び装置を用いることにより、リグニン又はその誘導体を含む例えばパルプ廃液のような被処理物を、低成本で簡易に且つ極めて効率的に分解処理することができるを見出した。

本発明の第2の態様によってパルプ廃液を処理するには、例えば図8又は図1  
10 0の処理装置における水媒体調整タンク92に、パルプ廃液供給ライン及び水供給ラインを配置する。この場合、パルプ廃液には、通常、悪臭を発生する成分、特に硫黄系の成分（硫化水素、メチルメルカプタン類）が含まれていることが多いので、水媒体調整タンク92は呼吸ベント（図示せず）を設ける以外、基本的には密閉構造とされていることが好ましい。また、水媒体調整タンク92に強電  
15 解質供給ラインを更に設けて、水媒体中に強電解質を含ませることが好ましい。

かかる強電解質としては、ハロゲン化物塩、硫酸塩、リン酸塩等の水媒体中で溶解する塩類を好ましく用いることができる。特に好ましくは、ハロゲン化物塩を用いることができる。この場合、ハロゲン化物塩濃度は、50 ppm～20 wt %の範囲になることが好ましい。ハロゲン化物イオン源としては、食塩、岩塩、  
20 塩化カリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム又はその他のハロゲン塩類を好ましく挙げることができる。

この強電解質は、後の水熱電気分解工程で触媒として作用するものであり、固体又は液体の状態で添加される。固体状態の強電解質源としては、例えば食塩、岩塩、塩化カリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム又はその他のハロゲン塩類を用いることができる。これらの固体状態の強電解質源は、水媒体調整タンク92における強電解質濃度が50 ppm～20 wt %の範囲になるように、水媒体調整タンク92に添加される。なお、パルプ工場によっては、パルプ廃液中に、蒸解廃液と漂白廃液とが混合されている場合がある。この漂白廃液が混合されて

いる場合には、パルプ廃液にすでに塩素イオンが含まれているので、添加する強電解質源は少量でよい。

水媒体調整タンクに供給される水は、パルプ廃液を適切な可燃性物質濃度に維持するために利用される。パルプ廃液には通常 10 % 前後の可燃性物質が含まれているが、水熱酸化工程で自然により反応温度を維持できる廃液中の最低可燃性物質量は 1 % 前後である。すなわち、9 % 以上の可燃性物質は余剰な熱量を発生することになる。しかし、水熱酸化反応器又は水熱電気分解反応器に、この余剰な可燃性物質をすべて投入すると、反応温度が暴走し、温度制御が困難となる場合がある。したがって、水媒体調整タンク 92 内であらかじめパルプ廃液を調整して、安定運転ができる適切な可燃性物質濃度に維持してから、水熱酸化反応器又は水熱電気分解反応器に投入することが好ましい。

なお、本発明の第 2 の態様に係る水媒体の処理方法及び装置を、パルプ廃液由来のリグニン又はその誘導体の処理に用いる場合には、第 1 段の水熱酸化反応工程の前に、酸化剤を供給する酸化剤供給工程を備え、この酸化剤供給工程にパルプ廃液由来の悪臭成分を含有する気体を添加する工程を備えることがさらに好ましい。この場合には、廃液処理のみならず、排ガス処理も同時に行うことができる。

また、パルプ廃液中には、通常、微細な粒子が含まれていることが多く、特に、パルプ原料としてわら類を用いた場合、微細な  $\text{SiO}_2$  (シリカ) が含まれている。このため、本発明の第 2 の態様に係る水媒体の処理方法及び装置を、パルプ廃液由来のリグニン又はその誘導体の処理に用いる場合には、水熱電気分解反応器から排出される処理済み水媒体の排出ラインにフィルタ装置を配置して、処理済みの水媒体中に含まれている微細粒子を分離することが好ましい。例えば、図 8 又は図 10 に示されている水媒体処理装置において、気液分離器 78 から排出される排出液を、更にフィルタ装置にかけて、液中に含まれている微細粒子を分離することができる。特に、パルプ廃液中に  $\text{SiO}_2$  の粒子が含まれている場合、この  $\text{SiO}_2$  粒子は水熱酸化反応工程及び水熱電気分解工程で特に変換されないため、上記のような構成をとると、フィルター装置で捕捉され、回収されるシリカ粒子は比較的純度が高いので、各種セラミックス材料、半導体原料等

として再利用され得る。一方、処理水タンク 8 6 に導入された液体には、強電解質源として添加した電解質物質がそのまま含まれているため、水媒体調整タンク 9 2 に戻して、パルプ廃液の希釀水及び電解質源として再利用が可能となり、外部から添加すべき水及び強電解質源を少量化することができる。

5 以上、本発明の各種態様について説明した。以下においては、幾つかの態様に  
関して、実施例によって、より具体的に説明する。なお、以下の実施例は本発明  
の幾つかの特定の形態を説明するためのものであり、本発明を限定するものでは  
ない。

#### 比較例 1

10 本比較例では、還元物質を含む水媒体を水熱電気分解の一段反応で処理する従  
来の方法を示す。

図 1 1 に示すオートクレーブを用いて実験を行った。オートクレーブは、SUS 304 製の容器本体 4 0 0 及び蓋 4 0 1 から構成され、内容積は 3 0 0 m l で  
あった。蓋 4 0 1 には排気口 4 0 3 が形成され、バルブ 4 0 4 を具備する排気管  
15 4 0 5 に接続されていた。また、容器は、バージガスを導入するためのガス導入  
口 4 1 2 を具備していた。

オートクレーブ内に、酸化ルテニウム (RuO<sub>2</sub>) 焼成電極 4 0 6 を配置した。  
電極 4 0 6 は、網状の部材 4 0 7 を円筒形に成形したものであった。電極 4 0 6  
は外部電源 4 1 0 の陽極に接続され、また、蓋 4 0 1 を外部電源の陰極に接続す  
ることにより、容器本体の内壁面を陰極として用いた。室温において、オートク  
レーブ内に有機性汚泥 4 2 0 を 1 5 0 m l 入れ、容器を密閉してアルゴンガスを  
20 7 0 気圧相当量圧入した。用いた有機性汚泥の主な性状を表 1 に示す。有機汚泥  
には、塩化物イオン濃度が 1 0 mm o l / L となるように NaCl を添加した。  
攪拌インペラ 4 0 2 によって攪拌しながら、加熱ヒータ 4 1 1 によって内容物  
25 4 2 0 を 2 5 0 ℃ に昇温し、6 A の電解電流を通電することにより、水熱電気分  
解反応を 2 時間行った。

2 時間の通電後、加熱ヒータ 4 1 1 及び電極への通電を停止して、オートクレ  
ーブを室温に急冷した。容器内のガス、及び、処理液を回収して、分析を行った。  
分析結果を表 1 に示す。処理後のガスは無臭であり、処理液（上澄み液）は透明

であった。なお、処理液の上澄み液のT O C及びC O Dを測定したところ、T O Cとして986mg/L及びC O Dとして396mg/Lが含まれていた。

#### 実施例 1

本実施例は、第1段として電気分解を行い、第2段として水熱電気分解を行う本発明の第1の態様に係る方法を示す。比較例1の水熱電気分解の前に、常圧での電気分解反応を行った。比較例1と同様の図11に示すオートクレーブ内に、塩化物イオンを10mmol/Lに調整した汚泥を入れ、バルブ404を開放した状態で、容器内をアルゴンでバージしながら、6Aの電解電流を酸化ルテニウム焼成電極406及び容器内表面（陰極）に2時間通電した。

次に、アルゴンを7MPa相当量、オートクレーブに充填し、オートクレーブを密閉して、温度を250℃に加熱した。温度が250℃に到達したら、電極間に6Aの電解電流を2時間通電した。実験結果を表1に示す。1段目の電解を行わなかった比較例1に比べて、上澄み液のT O C及びC O Dの著しい改善が見られた。

表 1

		原液	比較例 1	実施例 1
1段目電解	温度 (℃)	-	-	40
	圧力 (atm)	-	-	常圧
	電解電流 (A)	-	-	6
	反応時間 (h)	-	-	2
	酸素 (気圧)	-	-	0
2段目電解	温度 (℃)	-	250	250
	圧力 (atm)	-	70	70
	電解電流 (A)	-	6	6
	反応時間 (h)	-	2	2
	酸素 (気圧)	-	0	0
MLSS (mg/L)		12,000	2,988	1,896
MLVSS (mg/L)		9,800	1,300	451
TOC (mg/L)		10	986	54
COD (mg/L)		5.4	396	30
pH		7.3	4.71	4.8
上澄み液の色		透明	透明	透明
処理ガス臭気		なし	なし	なし
容器内の腐食		-	なし	なし

\*MLSS: mixed liquor suspended solid;

MLVSS: mixed liquor volatile suspended solid

5

## 実施例 2

本実施例 2 及び下記の実施例 3 においては、第 1 段として水熱反応を行い、第 2 段として水熱電気分解を行う本発明の第 2 の態様に係る方法を示す。実施例 2 及び 3 では、図 10 に示す装置を用いた。難分解性物質として酢酸、易分解性物質としてはギ酸を用いた。酢酸及びギ酸の濃度がそれぞれ 4,000 mg/L と

なるように、市販のギ酸及び酢酸を蒸留水で希釈し、模擬廃液を調整した。さらにハロゲン化物イオン源として試薬品であるNaClを添加して、模擬廃液中のNaCl濃度が2wt%となるように調整した。模擬廃液のTOCは2,640mg/Lであった。

5 高圧ポンプ94の流量は100cc/min(6L/h)と設定し、空気を圧入するコンプレッサーの流量は5NL/min(0.3m<sup>3</sup>/h)とした。内容積6Lの水熱酸化反応器350aには円筒状のイリジウム焼成電極351を装備した。同じく内容積6Lの水熱電気分解反応器350bには円筒状のイリジウム焼成電極352を装備した。そして、図10に示すように、水熱酸化反応器350aと水熱電気分解反応器350bとは直列に連結した。

実験はまず水道水を高圧ポンプ94のサクションにつなぎ、100cc/minの水道水を圧入しながら、水熱酸化反応器350a、水熱電解反応器350bの水張りを行った。ついでバックプレッシャー弁97を7MPaに設定し、5NL/minの空気、100cc/minの水道水を圧入しつつ、水熱酸化反応器350a、水熱電解反応器350bの圧力を7MPaまで加圧した。空気は約2L/minで水熱酸化反応器350aに、約3L/minで水熱電解反応器350bに導入されるように、バルブ96a及びバルブ96bを調整した。ついで、空気、水道水を流通しつつ、水熱酸化反応器350a、水熱電解反応器350bの周りに設置した電気ヒーター(図示せず)を作動し、各反応器の上部に設けてある温度制御用熱電対(図示せず)で250℃となるまで加熱し、各反応器の温度を250℃の一定温度に制御した。7MPa、250℃の条件に到達後、水道水を模擬バルブ廃液に切替え、水熱酸化反応器350aに0.1A、水熱電解反応器350bに40Aの電流を通電した。この条件で、3時間連続運転した後に、処理水の水質は一定となった。水熱酸化反応器350aの出口でのTOCは1,690mg/L(TOC分解率36.0%)であり、水熱電解反応器350bの出口でのTOCは80mg/L(TOC分解率97.0%)であった。

すなわち、安価な酸化剤である空気のみでも分解できる易分解性物質のギ酸は水熱酸化で分解され、難分解性である酢酸は製造コストが比較的高いが効果的な電気化学反応で発生した酸化剤で分解されたことを意味する。このように、本発

明の第2の態様に係る方法により、水熱電気分解の電力を低減することができ、廃液などの処理コストを安価にすることができることが示された。

#### 実施例3

バルブ96aを全閉にし、バルブ96bを全開にして、空気を水熱酸化反応器350aに送らず、5L/minの空気を全て水熱電解反応器350bに送ったこと以外、その他の条件は実施例2と同様に実験を行った。すなわち、本実施例3においては、外部酸化剤を用いない通常の水熱反応を行った後、水熱電気分解を行なった。結果として、水熱酸化反応器350aの出口のTOCは2570mg/L (TOC分解率2.6%) であり、水熱電解反応器350bの出口のTOCは764mg/L (TOC分解率は71%) であった。

#### 実施例4

本実施例は、本発明の第2の態様に係る水媒体の処理装置を用いてリグニンを含むパルプ廃液を処理する方法を示す。図10に示す装置を用いて、リグニンを含有する模擬パルプ廃液の処理実験を行った。ここで用いた模擬パルプ廃液は、市販の可溶性リグニンスルфон酸ナトリウム塩粉を、蒸留水中に、濃度2.5g/lとなるように溶解して調整した。

この模擬パルプ廃液を水媒体調整タンク92に流入させ、さらに、強電解質源としてNaClと、水を水媒体調整タンク92に添加して、模擬パルプ廃液中のNaCl濃度が2wt%となるように調整した。また、リグニンスルфон酸のスルфон基は酸化反応後硫酸として安定化するので、中和剤としてNaOHを添加し、模擬パルプ廃液中のNaOH濃度が0.7g/lとなるように調整した。

ここで、模擬パルプ廃液のTOCは950mg/l、pHは12.09、色は濃いこげ茶色～黒色であった。

水媒体供給ライン90における加圧ポンプ94の流量を100cc/min (6l/h) に設定し、酸化剤供給ライン55における第1のコンプレッサー51の流量を5Nl/min (0.3m<sup>3</sup>/h) とした。酸化剤としては、空気を用いた。

水熱酸化反応器350aの内容積は6lとし、耐食用電極351として円筒状のイリジウム焼成電極を装備した。水熱電気分解反応器350bの内容積は6l

とし、放電電極352として円筒状のイリジウム焼成電極を装備した。水熱酸化反応器350aと水熱電気分解反応器350bとは、図10に示すように直列に連結した。

上記の模擬パルプ廃液の処理を行う前に、水熱酸化反応器350a及び水熱電気分解反応器350bを、処理条件に適するよう環境条件設定を行った。水道水を高圧ポンプのサクションにつなぎ、100cc/minの水道水を圧入しながら、水熱酸化反応器350a及び水熱電解反応器350bに水を注入し、ついで、バックプレッシャー弁97を7MPaに設定し、5Nl/minの空気、100cc/minの水道水を圧入しつつ、水熱酸化反応器350a及び水熱電解反応器350b内の圧力を7MPaまで加圧し、さらに、空気、水道水を流通しつつ、水熱酸化反応器350a及び水熱電解反応器350bの周りに設置した電気ヒーター（図示せず）を作動させ、各反応器350a及び350bの上部に設けてある温度制御用熱電対（図示せず）で測温しながら250°Cとなるまで加熱し、各反応器350a及び350bの温度を250°Cに維持することにより、環境条件設定を完了した。7MPa、250°Cの反応条件に達した後、水道水の注入を止め、模擬パルプ廃液を含む水媒体の供給を開始し、水熱酸化反応器350aに0.1A、水熱電解反応器350bに20Aの直流電流の通電を開始した。

こうして、水媒体を供給しながら連続運転で3時間経過した後、処理物排出ランプ73に排出される処理水の水質が一定となった。水熱酸化反応器350aの出口では、水媒体は黄色で、TOCは421mg/l（TOC分解率55.7%）、pHは5.71であった。水熱電気分解反応器350bの出口では、処理水は無色透明で、TOCは14mg/l（TOC分解率98.5%）、pHは5.50であった。

以上の一実験結果により、本発明の第2の態様に係る処理方法により、リグニンが非常に良好に分解されたことが示された。

#### 産業上の利用の可能性

以上詳述したように、本発明の第1及び第2の態様に係る水媒体の処理方法及び処理装置によれば、通常の電気分解又は水熱反応で分解可能な物質をまず分解し、その後、水熱電気分解反応によって水媒体中に含まれる残りの還元性物質を分解するので、反応容器の構造上水熱電気分解における電気量を増大させるのに  
5 制約があるために処理効率の向上に限界があるという水熱電気分解方法における問題点を克服し、効率的に、水媒体中に含まれる還元性物質を分解することができる。また、本発明の第2の態様にかかる方法は、リグニン等を含むパルプ廃液の処理に特に有用である。

## 請求の範囲

1. 水、還元性物質と、ハロゲン化物イオンを含有する水媒体に対して、100℃以下の温度、大気圧下の条件で電気分解反応を行う第1段電気分解反応工程と、  
5 次いで、100℃以上で前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、前記水媒体に、直流電流を供給する水熱電気分解工程と、  
10 を有することを特徴とする水媒体の処理方法。
- 10 2. 第1段の電気分解反応工程の後、後段の水熱電気分解工程の前に、水媒体に酸化剤を添加する請求項1に記載の方法。  
15 3. 前記酸化剤として、空気を加える請求項2に記載の方法。  
4. 第1段の電気分解反応工程の後、後段の水熱電気分解工程の前に、水媒体を、酸化剤の存在下で、100℃以上で前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持することによって水熱酸化反応にかけ、その後、水熱電気分解工程にかける請求項1～3のいずれかに記載の方法。  
20 5. 酸化剤を、第1段の電気分解反応工程の後で水熱酸化反応の前、及び、水熱酸化反応の後で水熱電気分解工程の前に、水媒体に加える請求項4に記載の方法。  
6. 水媒体が、ハロゲン化物イオンに代えて又はこれに加えて、強酸イオンを含む請求項1～5のいずれかに記載の方法。  
7. 水媒体に、導電性粒子を加える請求項1～6のいずれかに記載の方法。  
25 8. 水媒体を受容する容器、及び該容器の内部で電気分解をするための少なくとも一対の電極、を有する電気分解反応装置と、  
上記電気分解反応装置で処理された水媒体を導入するための導入口、及び処理物を排出するための排出口を具備する、水熱反応の圧力に耐えることができる反応器、及び、該反応器の内部で電気分解をするための少なくとも一対の電極、を有することを特徴とする水熱電気分解反応装置、

とを具備することを特徴とする、水媒体を処理するための装置。

9. 水熱電気分解装置の反応器を加熱するための加熱装置を更に有する請求項 8 に記載の装置。

10. 水熱電気分解反応装置の反応器が、酸化剤を反応器中に導入するための手段を更に具備する請求項 8 又は 9 に記載の装置。

11. 酸化剤を導入するための手段が、水媒体と酸化剤との混合ノズルである請求項 10 に記載の装置。

12. 水媒体を、水熱電気分解反応装置の反応器中に導入する前に加熱するための加熱手段を更に有する請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の装置。

13. 水熱電気分解反応装置が、水媒体を、100°C 以上で前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持する水熱酸化反応部と、前記水熱酸化反応部で処理された水媒体に、100°C 以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する水熱電気分解部とを具備する請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の処理装置。

14. 前記水熱酸化反応部と前記水熱電気分解部とは、一つの反応器内に配置されている請求項 13 に記載の水媒体の処理装置。

15. 前記水熱酸化反応部と前記水熱電気分解部とは、それぞれ別個独立の反応器となされている請求項 13 に記載の水媒体の処理装置。

16. 水熱電気分解反応装置の反応器が、複数の容器からなる多重管構造であり、それぞれの容器中に電極が配置されている請求項 8 ~ 15 のいずれかに記載の装置。

17. 水熱電解分解反応装置の反応器が、  
同心円筒形状を有する 2 以上の第 1 側壁と、前記第 1 側壁を互いに連結する第 1 連結部材とを有する第 1 電極と、  
同心円筒形状を有する 2 以上の第 2 側壁と、前記第 2 側壁を互いに連結する第 2 連結部材とを有する第 2 電極と、  
を有する一対の電極を有していて、

前記第1側壁と前記第2側壁との間に被処理物の流路を形成するように、前記第1電極の前記第1側壁と前記第2電極の前記第2側壁とが交互に配置されている請求項8～12又は15のいずれかに記載の水熱電気分解装置。

18. 水媒体に導電性粒子を加えるための導電性粒子導入ラインを更に具備する請求項8～17のいずれかに記載の水媒体の処理装置。

19. 水及び還元性物質を含有する水媒体を、100°C以上前記水媒体の臨界温度以下の温度で、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持して処理する水熱反応工程と、

次いで、100°C以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、前記水媒体に、直流電流を供給する水熱電気分解工程と、

を有することを特徴とする水媒体の処理方法。

20. 水熱反応工程において、水媒体が更に酸化剤を含有する請求項19に記載の水媒体の処理方法。

21. 前記水熱電気分解工程において、前記水媒体が更に強酸イオンを含む請求項19に記載の水媒体の処理方法。

22. 水媒体中に導電性粒子を加える工程を含む請求項18～20のいずれかに記載の方法。

23. 水と、還元性物質とを含有する水媒体を、100°C以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力に維持する水熱反応部と、

前記水熱反応部で処理された前記水媒体に、100°C以上前記水媒体の臨界温度以下の温度において、前記水媒体が液相を維持する圧力の下、直流電流を供給する水熱電気分解部と、

を有することを特徴とする水媒体の処理装置。

24. 前記水熱反応部と前記水熱電気分解部とは、一つの反応器内に配置されている請求項23に記載の水媒体の処理装置。

25. 前記水熱反応部と前記水熱電気分解部とは、それぞれ別個の反応器となされている請求項23に記載の水媒体の処理装置。

26. 反応器が、複数の反応室からなる多重管構造である請求項23～25のいずれかに記載の水媒体の処理装置。

27. 水熱電解分解部の反応器が、  
同心円筒形状を有する2以上の第1側壁と、前記第1側壁を互いに連結する第5連結部材とを有する第1電極と、  
同心円筒形状を有する2以上の第2側壁と、前記第2側壁を互いに連結する第2連結部材とを有する第2電極と、  
を有する一対の電極を有していて、

前記第1側壁と前記第2側壁との間に被処理物の流路を形成するように、前記10第1電極の前記第1側壁と前記第2電極の前記第2側壁とが交互に配置されている請求項25に記載の水熱電気分解装置。

28. 水媒体に導電性粒子を加える導電性粒子導入ラインを更に具備する請求項22～25のいずれかに記載の水媒体の処理装置。

29. リグニン又はその誘導体を処理する請求項1～7のいずれかに記載15の水媒体の処理方法。

30. リグニン又はその誘導体を水媒体中に導入する導入ラインを具備する請求項8～18のいずれかに記載の水媒体の処理装置。

31. リグニン又はその誘導体を処理する請求項19～22のいずれかに記載の水媒体の処理方法。

20 32. リグニン又はその誘導体を水媒体中に導入する導入ラインを具備する請求項23～28のいずれかに記載の水媒体の処理装置。

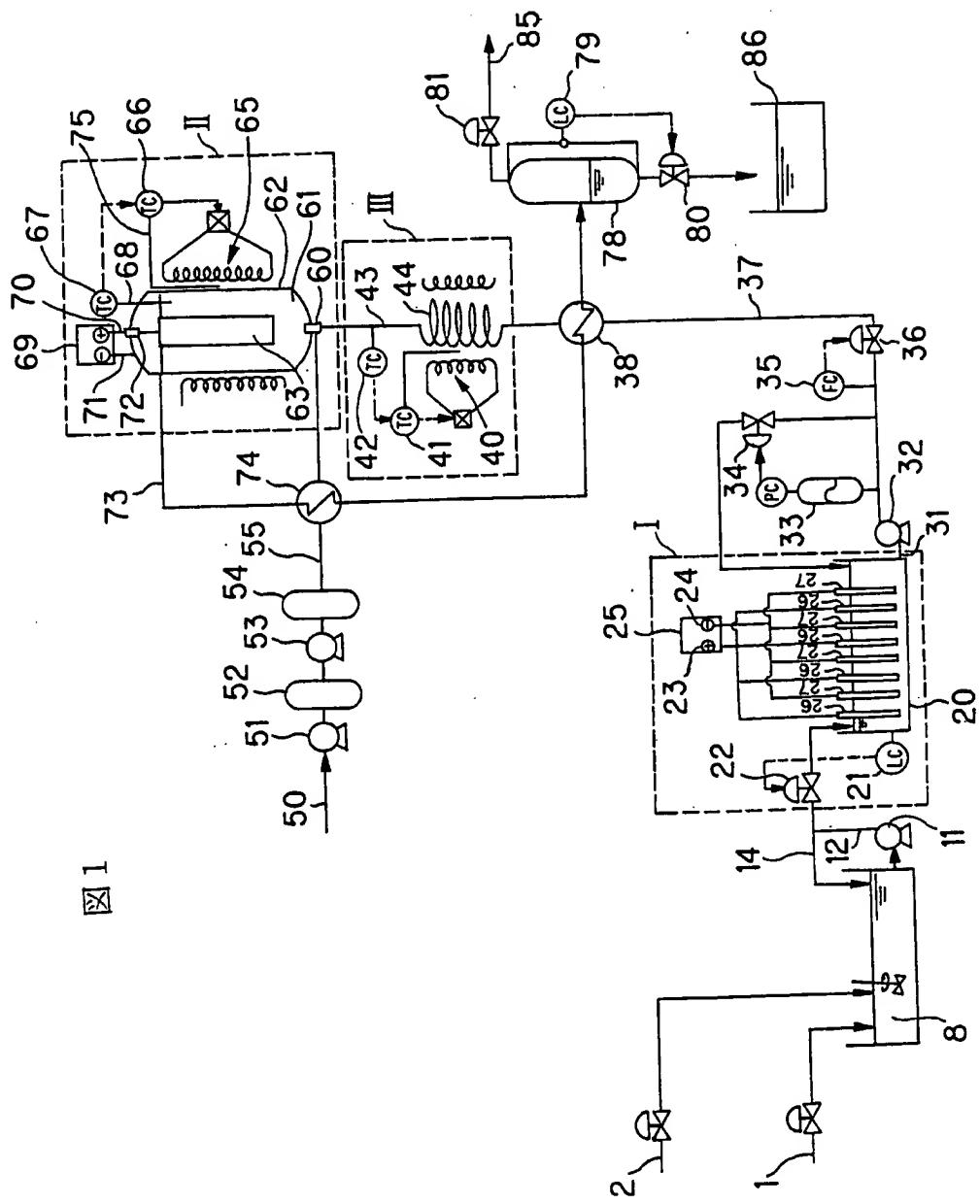


図 2

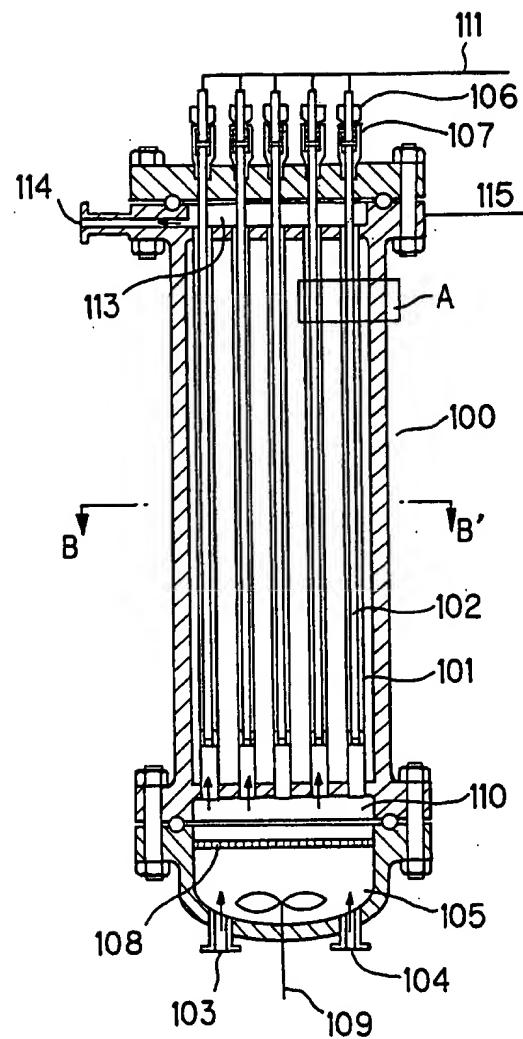


図 3

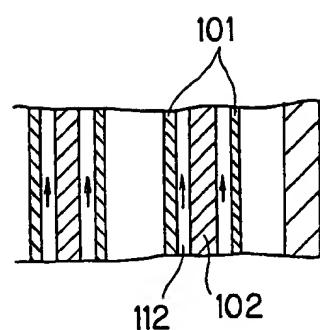


図 4

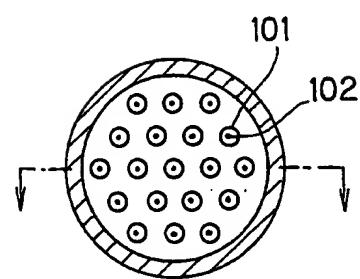


図 5

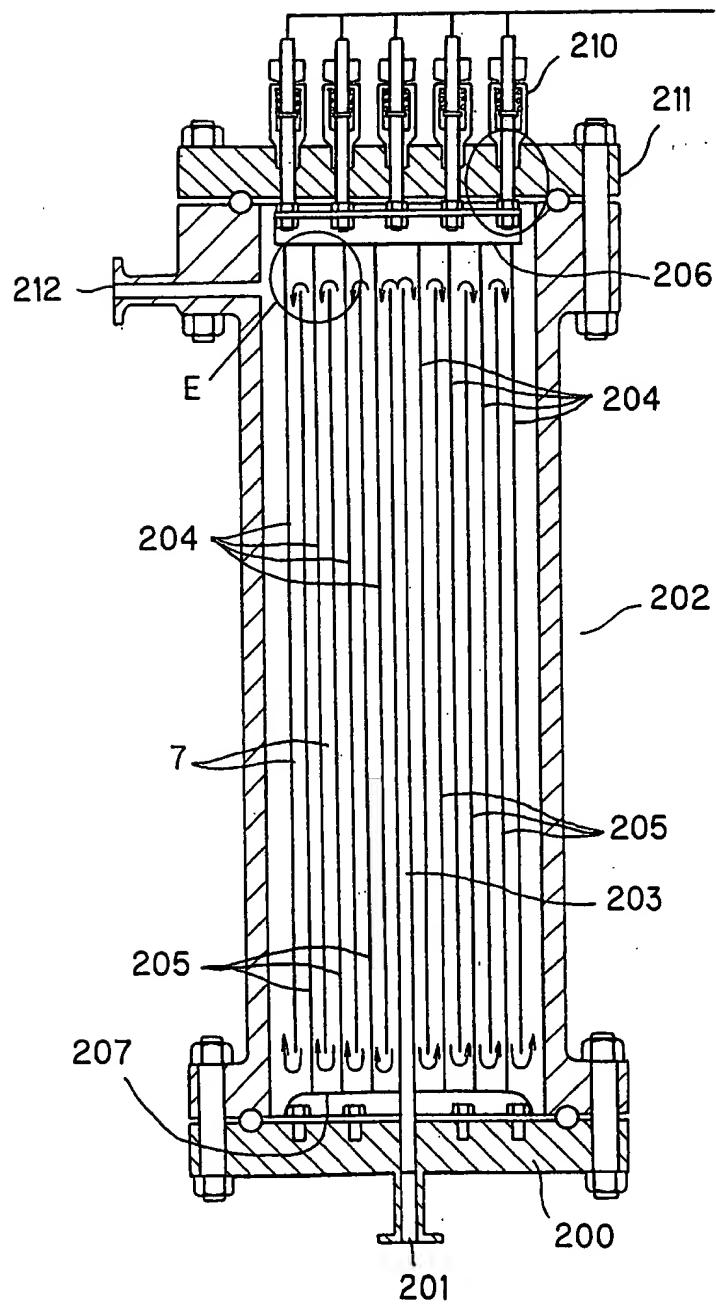


図 6

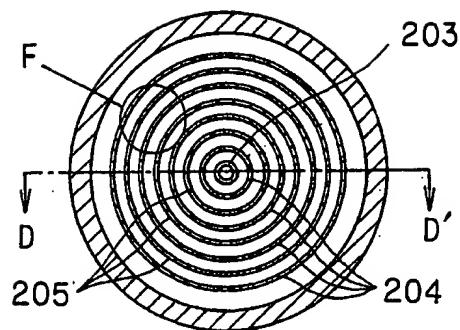
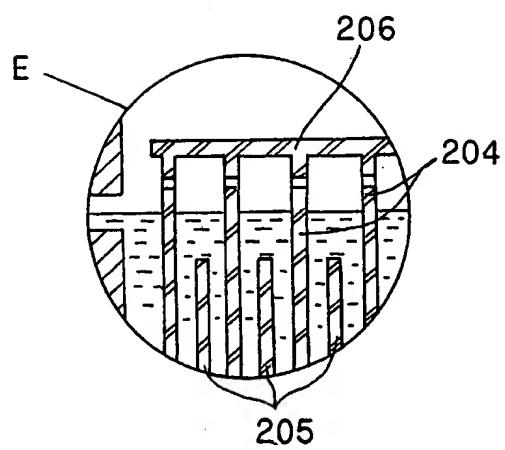


図 7



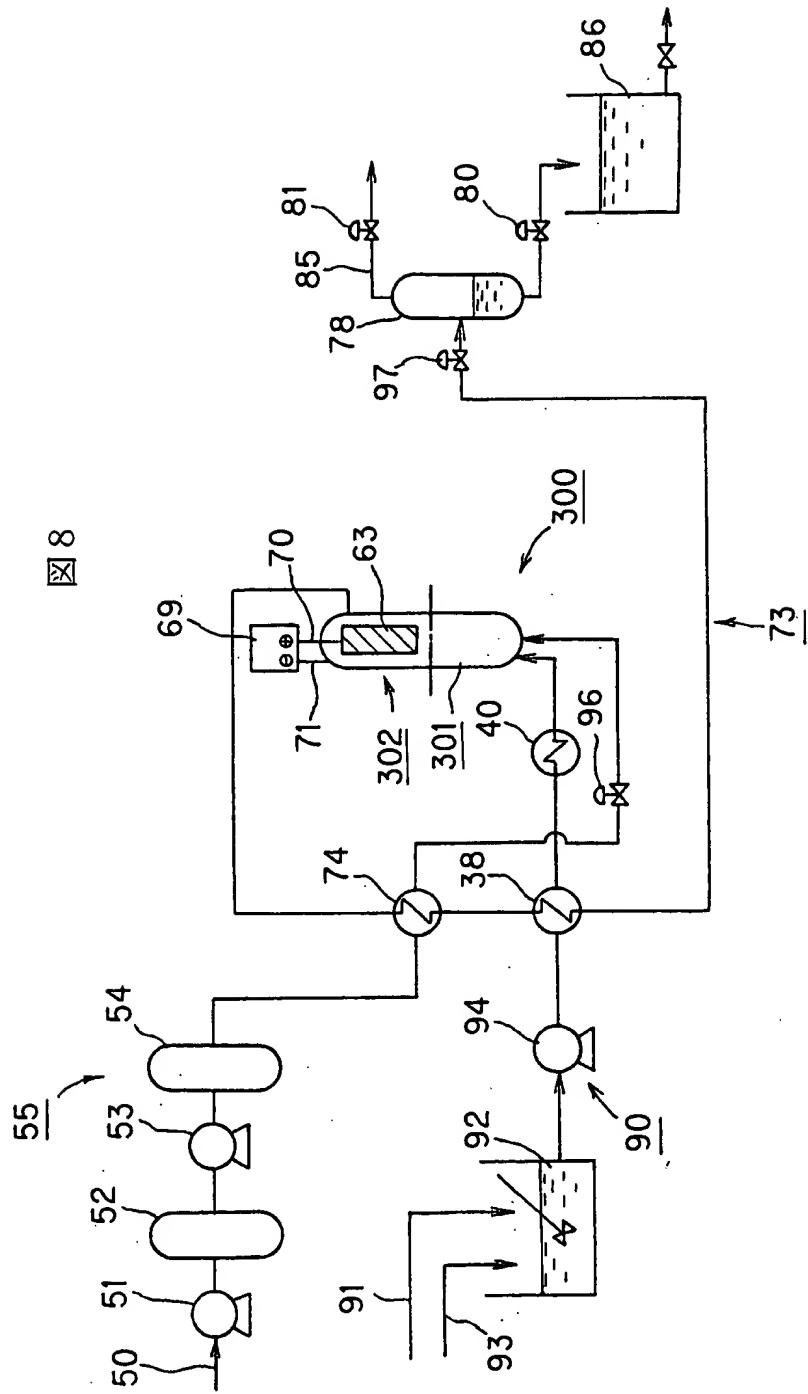


図 9

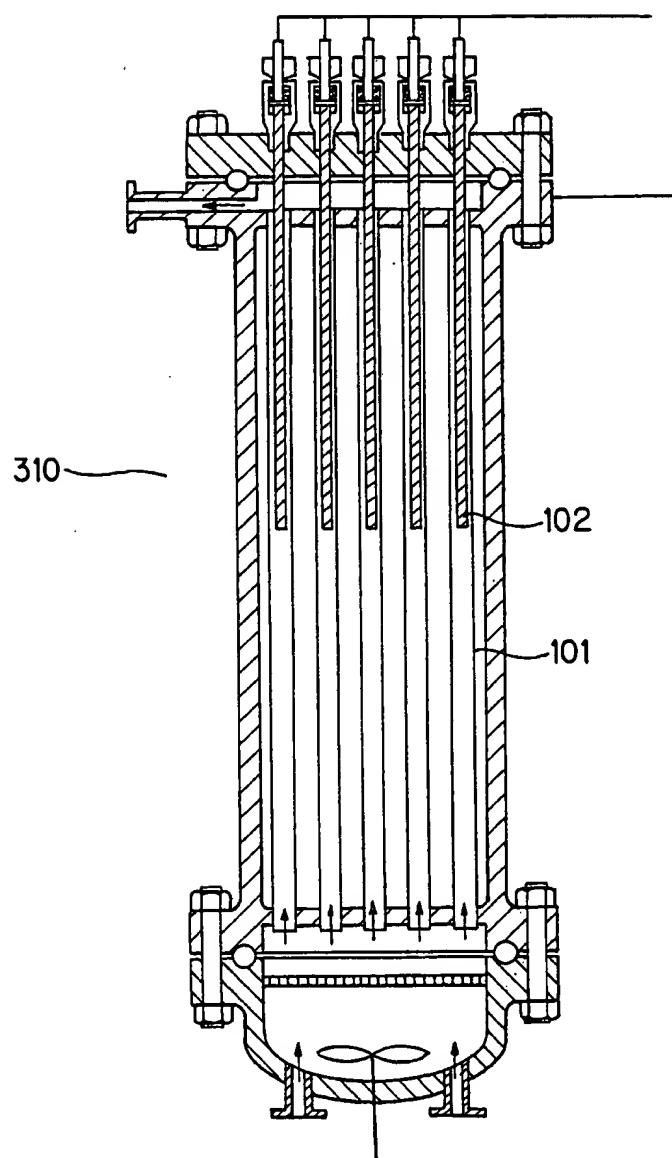


図10

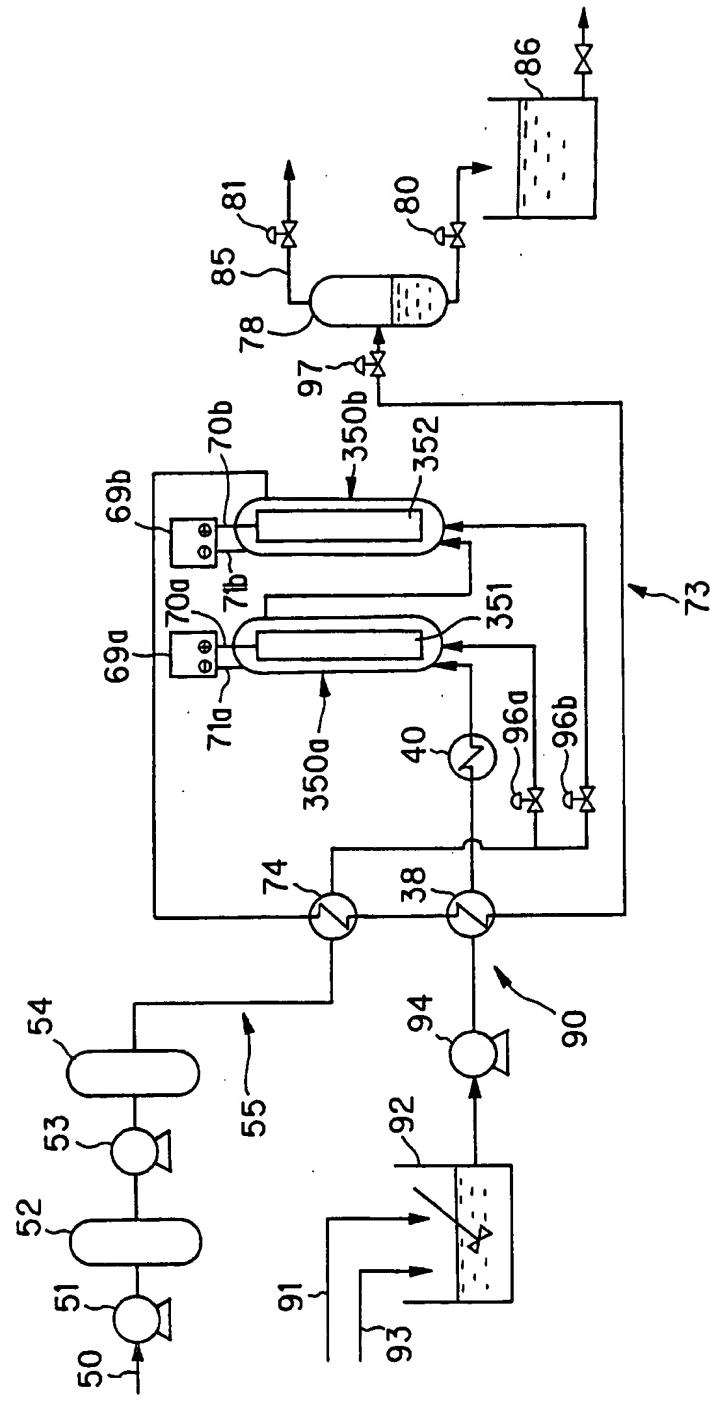
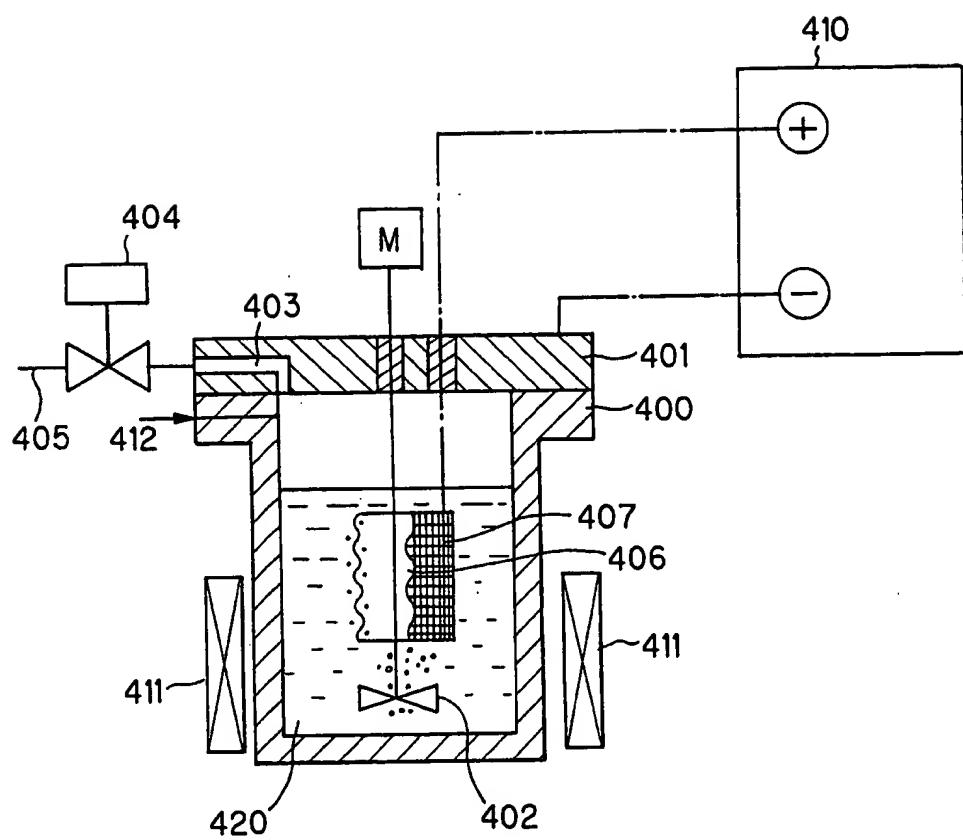


図 1 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/JP00/00743**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C02F1/461, 1/74, 1/02, C25B3/02, 9/00, B01J3/00, 3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C02F1/461, 1/74, 1/02, C25B3/02, 9/00, B01J3/00, 3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 09-215982, A (EBARA CORPORATION), 19 August, 1997 (19.08.97), Claim 1; Column 1, lines 26 to 28; Column 4, lines 15 to 28; Fig. 1 (Family: none)	1-32
EA	WO, 99/07641, A1 (EBARA CORPORATION), 10 August, 1998 (10.08.98), page 12, lines 24 to 25; page 18, line 20 to page 24, line 7; page 27, lines 1 to 16; Claim 1-18; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-32
A	WO, 88/00926, A1 (HÄIVÄLÄ, Erkki), 11 February, 1988 (11.02.88), Claims 1-4 & EP, 318483, A1 & US, 5022974, A & JP, 01-503369, A & DE, 3776799, G & CA, 1326840, C & FI, 8603166, A & NO, 8801418, A & DK, 8801719, A & BR, 8707783, A & RU, 2015109	1-18, 29, 30
A	WO, 91/13834, A1 (EASTMAN KODAK COMPANY), 19 September, 1991 (19.09.91),	1-7, 13-32

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 April, 2000 (14.04.00)

Date of mailing of the international search report  
25 April, 2000 (25.04.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00743

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Claim 1, page 7, lines 1 to 33 & EP, 472705, A1 & US, 5245111, A & JP, 04-505886, A & DE, 4031609, A	
A	JP, 50-155347, Y2 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 December, 1975 (23.12.75), claims of Utility Model; Figs. 1, 2 (Family: none)	16, 18, 26, 30-32
A	US, 3975247, A (Bernard. J. Stralser), 17 August, 1976 (17.08.76), ABSTRACT, column 6, line 53 to column 7, line 6; Figs. 4, 5 & JP, 50-103172, A	17, 18, 27, 30-32
A	JP, 52-114570, A (TDK Corporation), 26 September, 1977 (26.09.77), page 1, lower left column, lines 9 to 20; page 2, upper left column, line 16 to upper right column, line 5; page 2, lower left column, lines 1 to 6; page 3, lower left column, line 16 to lower right column, line 7 (Family: none)	7, 18, 28-32
A	JP, 08-052478, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 February, 1996 (27.02.96), column 1, lines 45 to 47; column 4, lines 40 to 44 (Family: none)	29-32

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C02F1/461, 1/74, 1/02, C25B3/02, 9/00, B01J3/00, 3/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C02F1/461, 1/74, 1/02, C25B3/02, 9/00, B01J3/00, 3/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 09-215982, A (株式会社荏原製作所) 19. 08月. 1997(19. 08. 97) 【請求項1】、第1欄第26行～第28行、第4欄第15行～第28行、【図1】 ファミリーなし	1-32
E A	WO, 99/07641, A1 (EBARA CORPORATION) 10. 08月. 1998(10. 08. 98) 第12頁第24行～第25行、第18頁第20行～第24頁第7行、第27頁第1行～ 第16行、請求の範囲第1項～第18項、図1、図2 ファミリーなし	1-32

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

14. 04. 00

国際調査報告の発送日 25.04.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山田 泰之

4D 2928

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3419

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	WO, 88/00926, A1 (HÄIVÄLÄ, Erkki) 11. 02月. 1988(11. 02. 88) Claims 1-4 & EP, 318483, A1 & US, 5022974, A & JP, 01-503369, A & DE, 3776799, G & CA, 1326840, C & FI, 8603166, A & NO, 8801418, A & DK, 8801719, A & BR, 8707783, A & RU, 2015109	1-18, 29, 30
A	WO, 91/13834, A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 19. 09月. 1991(19. 09. 91) Claim 1, 第7頁第1行～第33行 & EP, 472705, A1 & US, 5245111, A & JP, 04-505886, A & DE, 4031609, A	1-7, 13-32
A	JP, 50-155347, Y2 (三洋電機株式会社) 23. 12月. 1975(23. 12. 75) 実用新案登録請求の範囲, 第1図, 第2図 ファミリーなし	16, 18, 26, 30-32
A	US, 3975247, A (Bernard. J. Stralser) 17. 08月. 1976(17. 08. 76) ABSTRACT, 第6欄第53行～第7欄第6行, FIG 4, FIG 5 & JP, 50-103172, A	17, 18, 27, 30-32
A	JP, 52-114570, A (東京電気化学工業株式会社) 26. 09月. 1977(26. 09. 77) 第1頁左下欄第9行～第20行, 第2頁左上欄第16行～右上欄第5行, 第2頁左下欄第1行～第6行, 第3頁左下欄第16行～右下欄第7行 ファミリーなし	7, 18, 28-32
A	JP, 08-052478, A (三菱重工業株式会社) 27. 02月. 1996(27. 02. 96) 第1欄第45行～第47行, 第4欄第40行～第44行 ファミリーなし	29-32